TN841−76−24

本資料は　年　月　日付けで登録区分、
変更する。 2001. 6. −6
[技術情報室]

3社分析技術研究会成果報告書

ステンレス鋼の分析法(Ⅰ)

Report of 3 Parcitipating Laboratories Technical Research Committee on Analysis of Reactor Materials

Analysis of Stainless Steel (Ⅰ)

1976年6月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184　茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部　技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

ⓒ核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2001

Ⓦ

TN841−76−24
1976年6月

登録区分
2004. 6. 6
変更表示

3社分析技術研究会成果報告書

ステンレス鋼の分析法（Ⅰ）

実施責任者　中村　久（技術部分析課）
報告者　中村　久
堂谷栄一（住金㈱）
原　寛（㈱神鋼）

期間　1973年10月～1976年6月

目的　炉材料としてのステンレス鋼の3社比較試験による分析法の検討と確立

要旨　動燃事業団，㈱神戸製鋼所および住友金属工業㈱の3社分析部門の専門家からなる3社分析技術研究会において，高速増殖炉燃料被覆管材等に用いられるステンレス鋼の分析法を取り上げ，化学分析法の比較試験を行うと同時に迅速機器分析用標準試料の表示値決定を図ることも兼ねて，共同研究作業を行い良好に適用できる分析法が得られたので，高速増殖実験炉「常陽」の化学分析の規格に含まれている元素（C，Si Mn,等18元素）を主にその分析法を集録した。

N841−76−24

目　　次

1. 炭素（C）……1
1－1　電量測定法（動燃）……1
1－2　電気伝導度法（神鋼）……3
1－3　赤外吸収法〔C・S同時定量〕（神鋼）……11
1－4　電量測定法（住金）……14
1－5　赤外吸収法〔C・S同時定量〕（住金）……27
2. けい素（Si）……44
2－1　モリブデン青吸光光度法（動燃）……44
2－2　二酸化けい素重量法（動燃・神鋼）……48
2－3　モリブデン青吸光光度法（神鋼）……50
2－4　モリブデン青吸光光度法（住金）……55
2－5　二酸化けい素重量法（住金）……60
3. マンガン（Mn）……66
3－1　過よう素酸ナトリウム酸化過マンガン酸吸光光度法（動燃）……66
3－2　過よう素酸ナトリウム酸化過マンガン酸吸光光度法（神鋼）……69
3－3　原子吸光分析方法（神鋼）……74
3－4　過よう素酸ナトリウム酸化過マンガン酸吸光光度法（住金）……78
3－5　原子吸光分析方法〔Mn，Cu，Co同時定量〕（住金）……83
4. りん（P）……88
4－1　モリブデン青吸光光度法（動燃・神鋼）……88
4－2　モリブデン青吸光光度法（住金）……94
5. いおう（S）……102
5－1　電量測定法（動燃）……102
5－2　電量測定法（神鋼）……104
5－3　燃焼中和滴定法（住金）……108
6. ニッケル（Ni）……118
6－1　ジメチルグリオキシム分離定量法（動燃）……118
6－2　ジメチルグリオキシム分離定量法（神鋼）……122
6－3　ジメチルグリオキシム分離定量法（住金）……126
7. クロム（Cr）……137
7－1　過硫酸アンモニウム酸化過マンガン酸カリウム滴定法（動燃）……137

7－2　過硫酸アンモニウム酸化過マンガン酸カリウム滴定法（神鋼）…… 141
7－3　過硫酸アンモニウム酸化過マンガン酸カリウム滴定法（住金）…… 146
8. モリブデン（Mo）…… 153
8－1　直接吸光光度法（動燃）…… 153
8－2　直接吸光光度法（神鋼）…… 156
8－3　原子吸光分析方法（神鋼）…… 159
8－4　直接吸光光度法（住金）…… 162
8－5　原子吸光分析方法〔Mo・V同時定量〕（住金）…… 168
9. コバルト（Co）…… 172
9－1　α－ニトロソ－β－ナフトール抽出吸光光度法（動燃）…… 172
9－2　原子吸光分析方法（神鋼）…… 175
9－3　ニトロソR塩吸光光度法（住金）…… 178
10. ほう素（B）…… 184
10－1　蒸留分離－クルクミン吸光光度法（動燃）…… 184
10－2　蒸留分離－クルクミン吸光光度法（神鋼）…… 188
10－3　メチレン青抽出吸光光度法（神鋼）…… 194
10－4　蒸留分離－クルクミン吸光光度法（住金）…… 198
11. 窒素（N）…… 206
11－1　蒸留中和滴定法（動燃）…… 206
11－2　蒸留中和滴定法（神鋼）…… 209
11－3　不活性ガス融解－熱伝導度法（神鋼）…… 215
11－4　蒸留中和滴定法（住金）…… 218
12. 銅（Cu）…… 225
12－1　DDTC抽出吸光光度法（動燃・住金）…… 225
12－2　ネオクプロイン抽出吸光光度法（神鋼）…… 229
12－3　原子吸光分析方法（神鋼）…… 233
13. チタン（Ti）…… 236
13－1　TOPO抽出－チオシアン酸塩吸光光度法（動燃）…… 236
13－2　TOPO抽出－チオシアン酸塩吸光光度法（神鋼）…… 238
13－3　ジアンチピリルメタン吸光光度法（神鋼）…… 242
13－4　TOPO抽出－チオシアン酸塩吸光光度法（住金）…… 247
13－5　ジアンチピリルメタン吸光光度法（住金）…… 251
14. バナジウム（V）…… 258

14－1　N－BPHA抽出吸光光度法（動燃）……258
14－2　N－BPHA抽出吸光光度法（神鋼）……262
14－3　原子吸光分析方法（神鋼）……265
14－4　N－BPHA抽出吸光光度法（住金）……268
15.　ニオブ（Nb）……273
15－1　イオン交換分離－キシレノールオレンジ吸光光度法（動燃）……273
15－2　フイチン分離－スルホクロロフェノールS抽出吸光光度法（神鋼）……277
15－3　フイチン分離－スルホクロロフェノールS抽出吸光光度法（住金）……282
16　ひ素（As）……287
16－1　よう化ひ素抽出モリブデン青吸光光度法（動燃・住金）……287
16－2　よう化ひ素抽出モリブデン青吸光光度法（神鋼）……291
17.　アルミニウム（Al）……295
17－1　原子吸光分析方法（住金・動燃）……295
17－2　原子吸光分析方法（神鋼）……300
18.　酸素（O）……304
18－1　真空融解法（動燃）……304
18－2　真空融解一定容測圧法（神鋼）……308
18－3　インパルス炉融解－熱伝導度法（神鋼）……311
18－4　インパルス炉融解－熱伝導度法（O・N同時定量）（住金）……315
19.　タングステン（W）……331
19－1　TPAC抽出吸光光度法……331
20.　すず（Sn）……336
20－1　よう化テトラ－n－ヘキシルアンモニウム－MIBK抽出原子吸光法……336
21.　タンタル（Ta）……341
21－1　ビクトリアブルーB－ベンゼン抽出吸光光度法……341

N841−76−24

まえがき

原子力分野における核燃料炉材料の分析法開発のため日本原子力研究所に核燃料・炉材料等分析委員会が昭和３７年に設立され，その専門部会に「ジルカロイ分析専門部会」「炉材料分析専門部会」が設けられて，ＪＩＳで未着手の不純物元素の分析方法の検討・確立，共同分析の実施，標準試料の製作等が行われ大きな成果が得られている。動燃事業団が計画を進めている高速増殖実験炉「常陽」の燃料被覆管等炉材料には「ＳＵＳ−３１６」合金が使用されその化学成分の規格は厳しく定められており，燃料被覆管等の品質保障分析および受入分析に関しては合金成分および不純物元素約２０元素の分析が必要となっている。ＳＵＳ−３１６合金の分析については既に日本工業規格に「鉄および鋼の分析方法」として，炭素，けい素，マンガン等２０数元素の分析方法が確立規格化されており，これらの方法は広範囲にわたって利用されている。ところが，分析精度の向上および迅速化を図るためには機器分析の活用が望ましく，機器分析に必要な標準試料の開発が不可欠である。動燃分析課は昭和５０年度にけい光Ｘ線分析法及び光電測光式発光分光分析法を主体として，ＳＵＳ−３１６系標準試料を製作した。この標準の表示値決定においては，すでに住友金属工業㈱中央技術研究所，㈱神戸製鋼所中央研究所と動燃技術部分析課の３社で発足している３社分析技術研究会の協力を得て，共同分析を進めてきた。

今回のレポートは「常陽ＭＫ−Ⅱ」の化学成分の規格にある元素を主に，各社ごとに検討し３社間の比較試験等で好成績を得た分析方法を集録したものでいわば中間報告書であるが，今後さらに検討を続け分析法の統一化を図る考えである。３社分析技術研究会もすでに２１回を重ねたが，関係者の熱心な共同作業により，大きな成果が得られていることに対して厚く感謝の意を表したい。

昭和５１年６月

動燃事業団　東海事業所
技術部　分析課
中　村　　久

N841-76-24

3社分析技術研究会の構成

中　村　　久（動燃事業団東海事業所技術部分析課長代理）
堂　谷　栄　一（住友金属㈱中央技術研究所試験課長）
原　　寛（㈱神戸製鋼所中央研究所分析課長）

関　係　者　名　簿

動燃事業団	住友金属工業㈱	㈱神戸製鋼所
中村　久（分析課長代理）	堂谷　栄一（中研試験課長）	原　寛（分析課長）
堤　健一（前分析課長）	藤原　浜雄（中研試験課）	谷口　政行（主任研究員）
大内　義房（分析課第1係長）	楠元　佑児（〃）	河村　恒夫（分析課）
鈴木　猛（分析課）	浜本　安美（〃）	五藤　武（〃）
近藤　勲（〃）	東出　秀雄（鋼管試験課参事）	松本　厳（〃）
酒井　文明（〃）	杉本万寿治（鋼管試験課）	太田　法明（〃）
岡本　文敏（〃）	老田　昭夫（〃）	川辺　光之（高砂検査課）
大津　幹男（〃）	春名　茂（〃）	稲田　康徳（神戸検査課）
吉川　和伸（〃）		
兼子　潤（〃）		
落合　健一（分析課第2係長）		
高橋　俊也（分析課）		
菅原　薫（〃）		

N841-76-24

1 炭　　素

1－1 電量測定法（動燃）

1. 要　　旨

試料を酸素気流中で高周波燃焼装置により燃焼させ，炭素を完全に酸化して，二酸化炭素とし，あらかじめ一定のＰＨ値に設定した過塩素酸バリウム溶液に吸収によって電極反応が起こり，その結果溶液のＰＨ値に復帰する。この電気量と試料中の炭素量とが比例関係にあることを利用して炭素量を定量する。

2. 適用範囲

本法は鉄および鋼中の0.０００１％～7.５％の炭素の分析に適用できる。

3. 試薬および装置

1） 吸収液：過塩素酸バリウム約５０ｇを水１ℓに溶かし，イソプロピル・アルコール２０～３０ｍℓを加えて，良く撹拌する。

2） 陽極液：過塩素酸バリウム１５０～２００ｇを水１ℓに溶かして良く撹拌する。

3） 比較電極液：1） の吸収液１００ｍℓを別の容器に移し，塩化ナトリウム２～４ｇを加え溶解する。

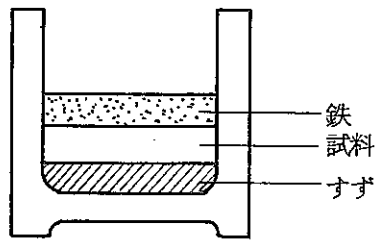
4） 助燃剤：鉄およびすず

5） 装置：国際電気“クーロマチックＣ”ＶＫ－１Ｃ型，この装置は次の主要部から構成されている。

- 加熱部：出力調節，加熱時間の設定ができる。出力１ＫＷの高周波誘導加熱装置，および燃焼管からなる。
- 酸素清浄装置：酸素中の炭化水素，一酸化炭素，二酸化炭素，その他の不純物を除くためのもので８００℃に加熱した白金アスベスト，ソーダライムからなる。
- セル部：生成した二酸化炭素の吸収管，過塩素酸バリウム吸収液，ＰＨ変化を検出するガラス電極，パルス電流による電気滴室部からなっている。

6） 高周波加熱用ルツボおよびサルファーキャップ：磁製ルツボは２４φ×２３㎜を使用し，使用前にあらかじめ酸素を通して，１０００℃で１～２時間空焼きしたものを用いる。

4. 操　　作

手順および操作	備　　考
1. 装置の調整	
1） セル部の吸収槽に，吸収液を目盛りまで注入する。高周波誘導加熱装置，計測部，セル部のスイッチを入れ，酸素ボンベの弁を開き，流量計A，B，Cの流速がそれぞれ７００～１０００，１００～１５０，１５０～２００mℓ／minになるように調節する。	
2） ３０分間以上放置し，装置各部を安定させる。	(2)特に吸収液の安定化をはかる。
3） 取扱説明書の指示どうりにＰＨを設立する。	(3)吸収液を交換した直後は測定ごとにＰＨの設定を行なう。
2. 試料はかりとり	
4） 試料0.５gをるつぼに正しくはかりとる。	(4)試料重量が定重量に秤量困難な場合は，取扱説明書の指示どうり，重量補正を行なう。またカウント数が１５００以上になる場合は分流比で１５００以下に調整する。
5） 鉄とすずをそれぞれ0.５０gを正しくはかりとり，るつぼに加える。	(5)試料の調整のしかたは下図を参照とする。 
3. 測　定	
6） 加熱装置に装填し，９０～２１０秒間加熱したのち，発生する二酸化炭素を過塩素酸バリウム溶液に吸収させそのときのカウント数を記録する。	(6)試料挿入までに３０～６０秒前後の間融をおくこと。
7） 全操作を通じて空試験を行なう。	(7)試料と同じ測定時間で，カウントを記録してるつぼ，助燃剤などの総合の空試験とする。

手順および操作	備　　考
4. 計　　算 8) 次式により炭素量を求める。 炭素（P.P.M）$=\frac{A-B}{W}\times 0.5$ ここに A：カウント数（カウント） B：空試験値（カウント） W：試料量（g）	

5. 解　　説

1) この方法はファラデーの法則を応用した定電流電解法である。試料の燃焼によって生成した二酸化炭素はあらかじめＰＨ約９に設定した過塩素酸バリウム溶液に吸収され，次の反応によって溶液のＰＨが変化する。

$$Ba(ClO_4)_2 + H_2O + CO_2 + 2e \rightarrow BaCO_3 + H_2\uparrow + 2ClO_4^-$$

ＰＨの変化をガラス電極によって電圧の変化として検出し，この信号によってもとのＰＨになるまで一定なパルスで電気分解を行なう。

もとのＰＨになるまでに要したパルス数を計測し，パルス数と炭素量が比例関係にあることから，炭素が定量できる。

2) パルス１個の電気量は，8×10^{-3}クーロンになるように調整されており，１パルスが0.5×10^{-6}gの炭素に相当する。

3) 炭酸ガスの吸収効率を改善するため，本方法では吸収液にイソプロピルアルコールを添加する。

4) この方法は，ジルコニウム，ジルカロイ，ジルコニウム−ニオブ合金などの炭素の分析方法にも適用できる。（大津）

1−2　電気伝導度法（神鋼）

1. 要　　旨

試料を酸素気流中において強熱し，炭素を完全に酸化して二酸化炭素とし，一定量のアルカリ溶液に吸収させ二酸化炭素吸収前後のアルカリ溶液の電気伝導度をはかる。

2. 適用範囲

本法はステンレス鋼中の炭素含有率の全範囲に適用する。

3. 試薬及び装置

1) N／２００水酸化ナトリウム溶液：水酸化ナトリウム４０.０㌘を二酸化炭素を除去した純水に溶解し，１ℓのメスフラスコに移し入れ標線までうすめる。この溶液を原液とし，使用のつど２００倍にうすめる。この溶液は空気中の二酸化炭素を吸収しないように，ソーダ石灰を詰めた管を接続して保存する。

2) 二酸化マンガン

3) ソーダ石灰

4) 金属錫

5) 五酸化バナジウム

6) 酸素ガス（９９.５Ｖ／Ｖ％以上）

7) 純水（１Ｍ　－Cm 以上）

8) 装置は次の各部よりなる。

a) 燃焼部：付図１に示すように電圧調整器と一体になった二管式横型シリコニット加熱管状炉を用い，一方の燃焼管は磁器ボード及びボートカバーの空焼き用とし，燃焼管後方より酸素ガスを送り込み酸素雰囲気中で空焼きする（付図１㉕）。他方は試料の定量用として燃焼管の入口より酸素ガスを送り込み過剰の酸素ガスを大気中に放出して，空気が管内に侵入するのを防ぐようにする（付図１㉖）。試料定量用燃焼管後方にはダストフィルターとして石英綿を二層に詰める（付図１⑫）。燃焼管は外径３０㎜，内径２４㎜，長さ６００㎜（ＪＩＳ2種）を用い，温度の測定は高温計により炉の中央部の燃焼管の真上の温度を測定する（付図１④）。

b) 燃焼ガス清浄部：二酸化マンガンを詰めた管で試料燃焼時に発生するいおう酸化物などを除去する。

c) 反応部：測定槽と計量ポンプ及び反応液貯槽からなる。測定槽は２本の電極がトランスオイルの槽の中に設置され，燃焼炉で発生したガスを吸収させ，その伝導度変化を検出する部分であり，アルカリ溶液の一定量が入った吸収セルと比較用のアルカリ溶液の入ったセルからなり，これを定温槽（測定電極，標準電極の温度を等しくするために槽内にトランスオイルを入れてかくはんする。）に入れたものからなる。

計量ポンプは付図２に示すH_1～H_7（炭素用），H_{11}～H_{12}（硫黄用）がそれである。これらのポンプは測定試料に酸素を供給し，発生したガスを一定割合に分流するもので，潤滑の目的でオイル槽の中に入れる。反応液貯槽は反応液（Ｎ／２００NaOH溶液）を貯えるもので容量１０ℓのポリエチレン製の容器である。

d) 記録部：ホィートストンブリッジにより得られた電気伝導度変化量をとり出し，これを自動平衡記録計などによって炭素含有率に対応する値を指示させるものとする。入力インピーダンス非平衡時５００KΩ以上のものでフルスケール１０mV～５０mV，

記録紙の送り速度2㎜／min。

e) 磁器ボード及びボートカバー：磁器ボートはＪＩＳ ＣＢ－１№６Ｂ，カバーはＪＩＳ ＣＢ－１のものを用いる。これらは燃焼温度１３５０～１４００℃で約５分間酸素雰囲気中で空焼きし，空焼き後はピンセットで取り扱いデシケーター中に保存する。

f) 排液用ポンプ

g) 酸素ガス用流量調節器（付図１②，②－１，②－２）

h) 燃焼管キャップ：透明石英製（付図１㉗）

4. 操　作

手順及び操作	備　考
1. 試料はかり取り	
1) 試料1,０００㎎及び金属錫1.０㎎をはかり取りそれぞれ薬包紙に包む。	1) 助燃剤として金属錫の代りに五酸化バナジウム0.２㎎を用いてもよい。試料に油類が付着している場合は，アルコール及びエーテルで洗浄し乾燥後使用する。また，あまり小さい試料や長く巻いた試料にならない様に調製する。
2. 燃焼条件の設定	
2) 燃焼管内温度を１４００℃に上昇させ酸素ガスを３ℓ／minに調節し，セル部を一定温度にする。	
3) 吸収セル及び参照セルに一定の水酸化ナトリウム溶液を入れる。	
4) 吸収セルに酸素を通し，約１０分間装置を運転し，電導度が変化しないことを確めた後，記録計の零点を調節する。	4) 約３分間装置を運転し，電導度が変化しなければよい。変化した場合は，水酸化ナトリウム溶液を取りかえ，約３分間運転する。電導度が変化しなくなるまでこの操作をくり返す。
3. ブランク測定	
5) 各測定レンジにおけるブランクの測定を行う。	5) この時点でのブランクは酸素ガス中の不純物及び燃焼管から発生するもので，これらは定量ポンプでガスを常に一定量吸収することから吸収セルに入るブランク値は単位時間当り一定である。従って，各測定レ

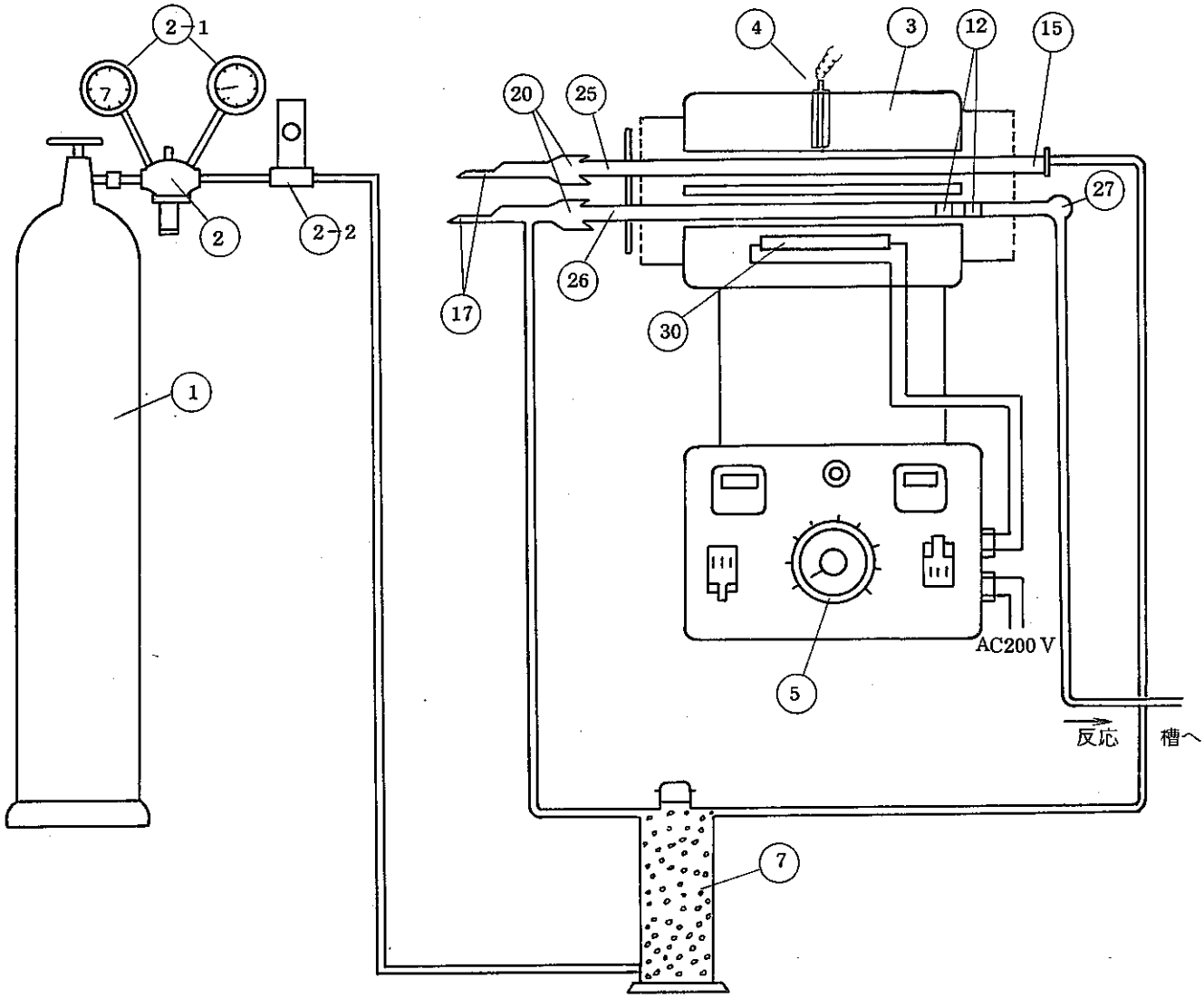
手順および操作	備　　考
	ンジにおけるブランクを１０分間記録紙に記録させ，その時の振幅を測定し，その振幅に値する数値をブランク補償設定ダイヤルで設定する。 試料分析に入る前に装置の安定をはかるためすて試料を１～２本分析する。
4. 燃　　焼 6）磁器燃焼ボートにはかり取った試料を加え，その上に金属錫を加える。ボートカバーをした後，燃焼ボートを燃焼管の中央部にそう入し，試料を燃焼させる。	6） あらかじめ試料と同程度の炭素含有率既知の標準試料を同一条件で分析し，記録計から求めた炭素含有率と標準値とに差のないことを確認しておく。差がある場合は記録計の感度調節を行って差をなくしておく。標準試料を適当にはさんで分析し，測定条件の変動などをチェックする。
5. 測　　定 7）記録計の指示が安定した時の指示値を読む。	7）操作後，試料が完全に融解状態になったかどうか，及び完全に酸化したかどうかを確かめる。
6. 計　　算 8）次式を用いて炭素含有率を算出する。 炭素（％）＝A－B A：試料を燃焼させた時の記録計の指示値（％） B：空試験の指示値（％）	

5. 解　　説

1）本法はＪＩＳＧ１２１１－１９６９，三社分析研究会提出資料（神鋼）に基いて作成した。

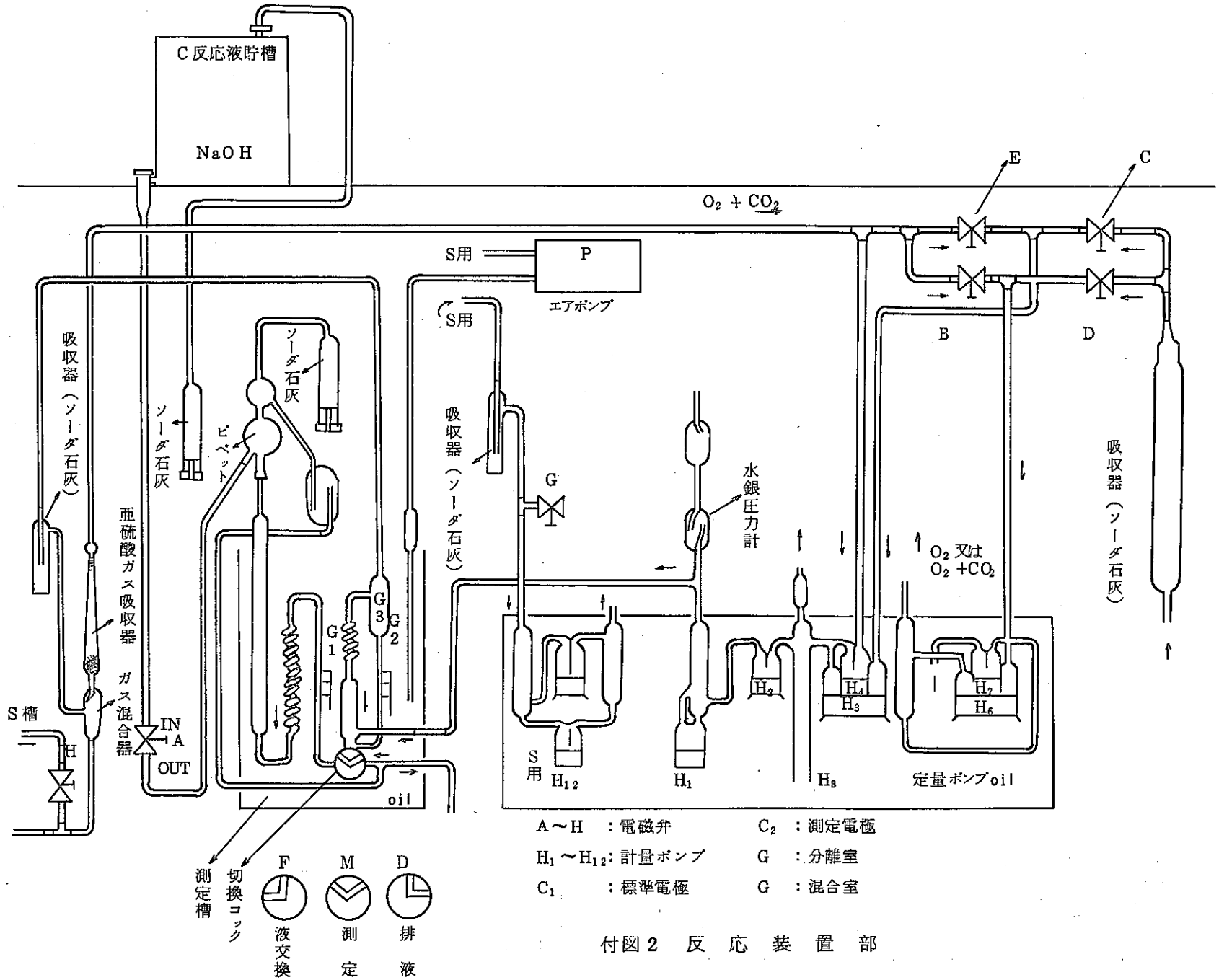
2）本法は，アルカリ溶液の電気伝導度を厳密に測定するのではなく，炭素量に応じたアルカリ溶液の電気伝導度の変化量を測定するので，炭素含有率既知の標準試料による記

録装置の感度調節が必要である。



①	酸素ボンベ	⑫	石英ウール
②	圧力調整器	⑮	電気炉ガス口金
②－1	圧力計	⑰	試料押入管
②－2	流量計	⑳	接続ゴム管
③	管状電気炉	㉕	ボート空焼き用燃焼管
④	熱電対測温穴	㉖	サンプル燃焼管
⑤	電圧調整器	㉗	燃焼管キャップ
⑦	吸収器（ソーダ石灰）	㉚	シリコニット発熱体

付図1　燃焼部装置

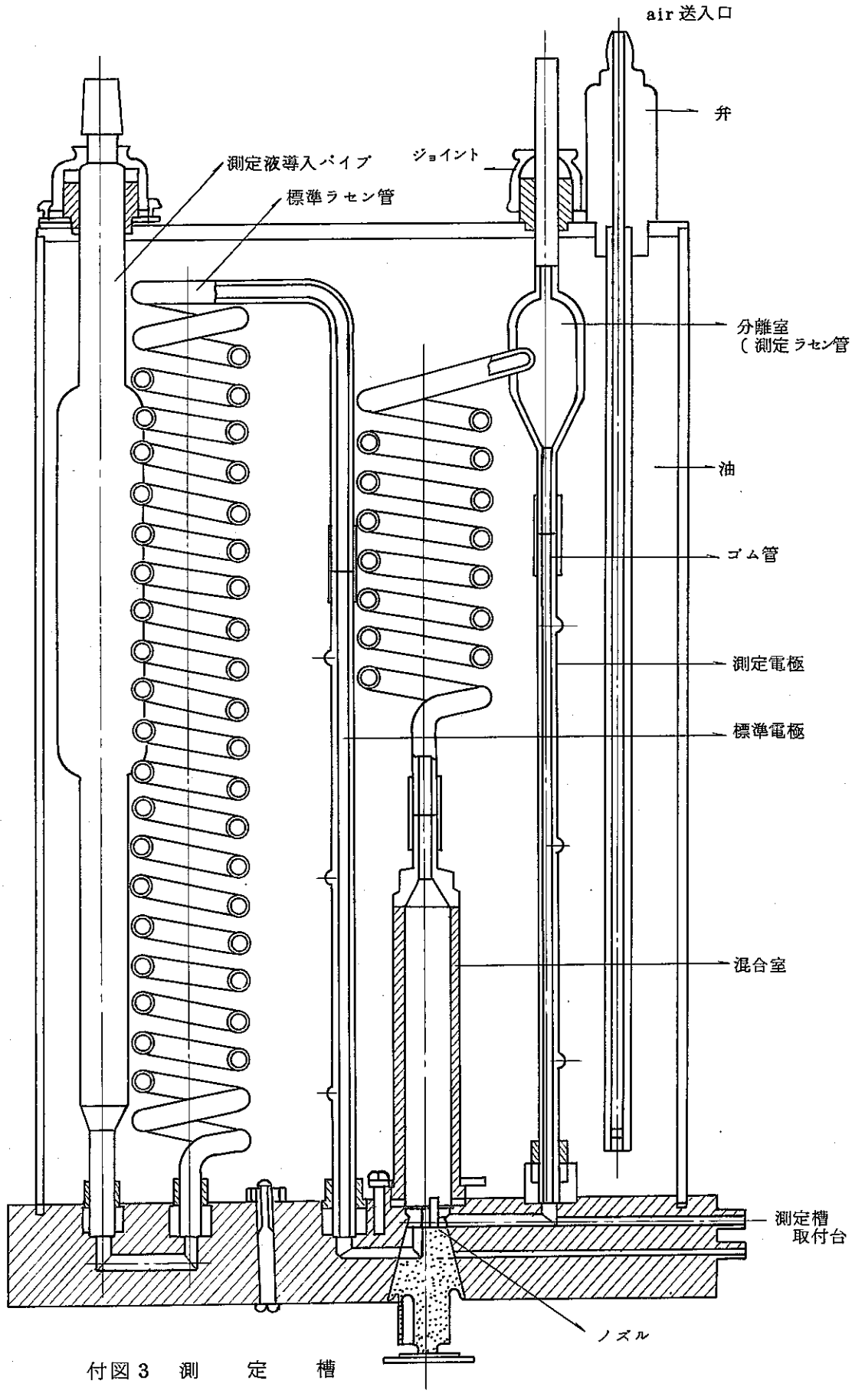


A～H　：電磁弁　　C_2　：測定電極

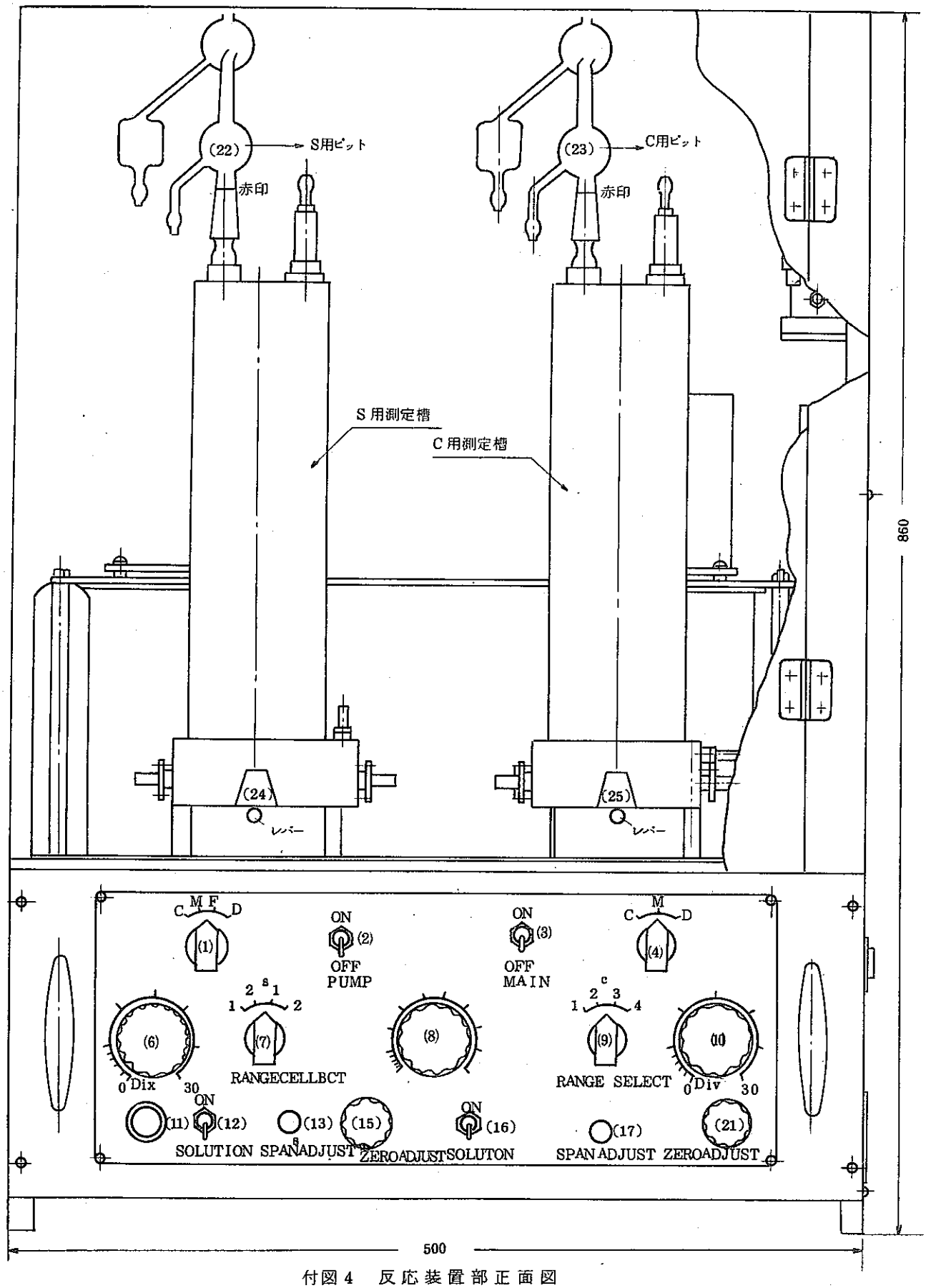
H_1～H_{12}：計量ポンプ　　G　：分離室

C_1　　：標準電極　　G　：混合室

付図2　反　応　装　置　部


air 送入口
弁
ジョイント
測定液導入パイプ
標準ラセン管
分離室
（測定ラセン管）
油
ゴム管
測定電極
標準電極
混合室
測定槽
取付台
ノズル

付図3　測　　定　　槽



付図 4　反応装置部正面図

N841-76-24

1－3　赤外吸収法〔炭素・硫黄同時定量〕（神鋼）

1. 要　旨

試料を酸素気流中で強熱し，試料中の炭素及び硫黄をそれぞれ二酸化炭素及び二酸化いおうとし，それぞれの分子に固有の特定波長の赤外線吸収を測定する。

2. 適用範囲

本法は鉄及び鋼中の炭素含有率4％未満，硫黄含有率0.2％未満の試料に適用する。

3. 試薬及び装置

1）アンハイドロン

2）アスカライト

3）タングステン

4）トリクロルエチレン

5）ルツボ

6）赤外吸収式炭素硫黄同時定量装置ＬＥＣＯ社製ＣＳ－４４（付図参照）

4. 操　作

手順及び操作	備　考
1. 装置の始動	
1）電源を入れ，酸素及び窒素ガスを流し白金触媒炉の電源を入れ，３０分間放置する。	1）全ての操作は装置の取扱い説明書に従って操作する。
2. エレクトロニックチェック	
2）計測部の電気的なチェックを行う。	2）エレクトロニックチェックが終了したらFunction Select ＳＷをＣＡＬＩＢＲＡＴＥにし４５秒間でCarbon SulfurのＤＶＭがそれぞれ00.003，0.0003以下であればよい。
3. ブランク量補正	
3）ルツボ及び助燃剤中に於けるブランクの調整を行う。	3）分析試料やルツボは手でさわらない。
4. 自動天秤の調整	
4）自動天秤のバランス調整を行う。	4）電源を入れた後，約１５分間の安定時間を必要とする。
5. キャリブレーション	

手順及び操作	備　　考
5）炭素，硫黄含有率既知の標準試料を用いて検量線の設定を行う。	5）0.400～0.600gの範囲ではかり取る。
6. 測　　定	
6）自動天秤を用いて助燃剤を入れたルツボに試料（0.400～0.600g）をはかり取る。	6）助燃剤として金属タングステン約1gを用いる。
7）ルツボを高周波炉中にそう入する。	
8）分析結果はディジタルで表示される。	8）必要であれば検量線を作成し定量してもよい。

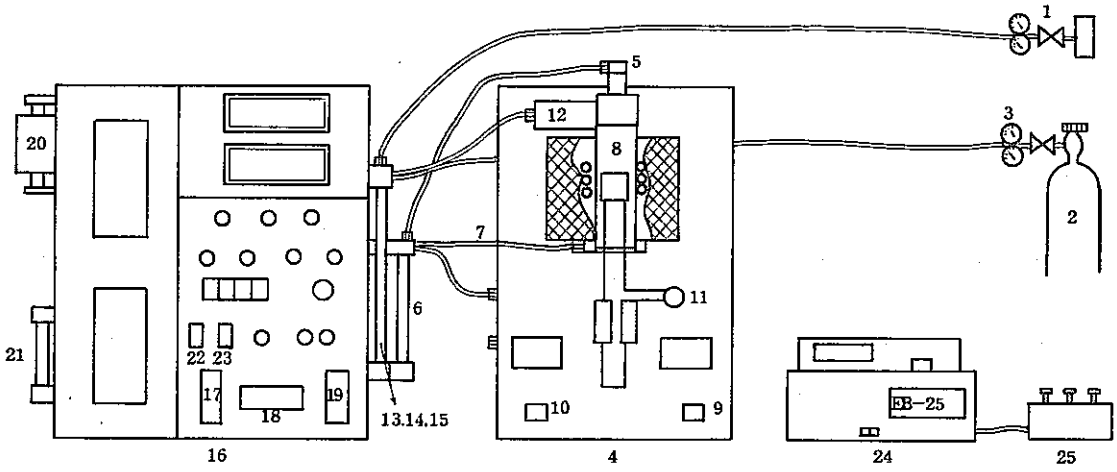
5. 解　　説

1）本法は赤外吸収法分析装置ＬＥＣＯＣＳ－４４について神鋼作業標準に基いて作成した。

2）本法は迅速性に優れ，分析精度もよく，日常管理分析に適した方法であり，現在ＪＩＳ化促進のための検討が行われている。（鉄共研化分資料ＣＡ１０１７，－１０４３，－１０４４，－１０８１，－１０９６，－１１４５など参照）

3）分析原理の概要については以下の通りである。

燃焼ガス（CO_2，SO_2）に赤外線を照射させると，それぞれの分子に固有の特定波長の赤外線が吸収される。この吸収は圧力一定のガス体ではガス濃度に比例する。検出セルの光源から放射される赤外線は，回転セクターによって試料セルと比較セルを通過し検出セルに同時に達する。試料セルを通った赤外線は測定成分の濃度に比例して吸収されるのに対し，比較セルを通った赤外線は吸収されずに検出器に対する検出器はこれらの光量差を電気的に計測し，増幅器を通してディジタル信号に変換され測定値が得られる。



1. 酸素減圧弁	10. HVスイッチ	19. 窒素流量計
2. 窒素ボンベ	11. ロッキングハンドル	20. 白金触媒炉
3. 窒素減圧弁	12. ダストトラップ	21. SO_3 トラップ
4. 高周波燃焼炉	13. 酸素洗浄筒	22. パワーONスイッチ
5. 酸素噴射ノズル	14. 窒素清浄筒	23. 酸素フロースイッチ
6. 酸素ダストトラップ	15. 燃焼ガス清浄筒	24. 自動天秤
7. 燃焼ガス管	16. 計測部	25. 自動コンベンセーターボックス
8. 燃焼管	17. 酸素流量計	
9. フィラメント電圧スイッチ	18. 酸素圧力計	

付図1　　装置の概略

N841-76-24

1－4　電量測定法（住金）

1. 要　　旨

試料を酸素気流中において強熱し，炭素を完全に酸化して二酸化炭素とし，あらかじめ一定のｐＨに設定した過塩素バリウム溶液に吸収させる。この時増加した水素イオン量を中和するのに必要な当量のアルカリを電気分解によって作るために消費する電気量を測定して炭素を定量する。

2. 適用範囲

本法は，鋼中の炭素含有率0.０００１％以上の試料に適用する。

3. 試薬および装置（図１に装置の１例を示す）

1）過塩素バリウム吸収液

過塩素バリウム２５ｇを水約１００ｍℓに溶解し，イソプロピルアルコール10～15ｍℓを加え，水で５００ｍℓにうすめる。

2）過塩素酸バリウム電解液

過塩素酸バリウム２０ｇを水に溶解し，１００ｍℓにうすめる。

3）参照電極そう液

過塩素酸吸収液５０ｍℓに塩化ナトリウム１～２ｇを加えて溶解する。

4）炭酸バリウム

5）酸素　９９.５ $^{v}/_{v}$ ％以上のもの。

6）助燃剤

金属銅：一般に市販されている炭素定量用金属銅または，電解銅板（純度９９.９％以上）を細かく切削して用いる。（電解銅板は，温硝酸（１＋１）で酸洗してスケール層を除いたのち，充分水洗し，アルコールで脱水乾燥したのち細かく切削する。）

金属すず：一般に市般されている粒状品

純　鉄：細かく切削したもの。

いずれも炭素含有率の出来るだけ少ないものを使用する。

7）酸素洗浄装置

使用する酸素中に含まれる二酸化炭素または，有機性ガスなどを除去し，かつ酸素を洗浄乾燥することを目的とするもので，粒状酸化銅を詰めた管を約８００℃に加熱する小形電気炉と，ソーダ石灰または，水酸化ナトリウムを詰めた管または塔を連結する。

8）酸素圧力調節装置

酸素不足による試料の不完全燃焼を避けるためのもので，燃焼管内の酸素の圧力を一

定に保つものとする。

9) 燃焼炉（管状電気炉）

電流を調節して温度を加減でき，炉の中央部において長さ約１５０㎜以上を一定の温度に保つことができ，かつ１３５０℃で常用出来るものとする。高温計によって燃焼管真上の温度を測定する。炉にはその両端が，約２００㎜突き出しうる長さをもつ内径約２０～２４㎜の磁器燃焼管をそう入する。燃焼管の後方に石英綿あるいは，ガラス綿を詰めた酸化鉄補集管を接続するものとする。

10) 二酸化硫黄除去装置

試料の燃焼によって生成した二酸化硫黄を除去するためのもので，二酸化マンガンを詰めた管を燃焼管後方に接続するものとする。

11) 燃焼ガス分流装置

試料の炭素含有率が多い場合，迅速に分析を行なう場合などに燃焼管から出た燃焼ガスから一定量分流できるものとする。（分流比を正確に１：１，１：９，１：２４，１：４９などにできるものが好ましい。）

12) 二酸化炭素吸収および電量滴定そう

燃焼管から出た二酸化炭素を吸収させるための過塩素酸バリウムの吸収液のほぼ一定量を入れる陰極そうと，炭酸バリウムおよび過塩素酸バリウムのほぼ一定量を入れる陽極そうとを多孔質の隔膜をへだてて結合し，両そうには電量滴定のための白金電極をそう入したものとする。更に陰極そう吸収液のｐＨを測定するために，陰極そうにはガラス電極を，参照電極そうには銀－塩化銀電極そうをそう入するものとする。なお陰極そうには，分析操作時吸収液が大気中の二酸化炭素を吸収しないように，吸収液面を清浄にした酸素などでシール出来るようにするのが好ましい。

13) 計測装置

計測装置は，ｐＨ検出増巾回路，電気分解信号発生回路，制御回路および表示回路を備えたものとする。

イ) ｐＨ検出増巾回路：ガラス電極及び参照電極からなる検出部（二酸化炭素吸収及び電量滴定そう内にそう入）と増巾部からなるものとする。

ロ) 電解電流発生回路：一定の大きさの電気分解用電流を発生させる回路で，電気分解に要した電気量を正確に測定出来るものとする。

ハ) 制御回路：電気分解の制御を行なう回路で，陰極吸収液のｐＨが設定値より酸性側に移動すれば，その移動量に比例して電気分解量は多くなり，ｐＨが設定値に近ずくと電気分解量は少なくなり，設定値と一致させるとき，電気分解が行なわれないように動作するものとする。

ニ) 表示回路：電気分解に要した電気量を分析結果として表示する回路で，電磁カウンターなどを使用し，デジタルに少なくとも4桁の表示を行なうのが好ましい。また表示の1カウントの電気量を8×10^{-3}クーロンすなわち炭素量の0.5×10^{-6}gに対応するように設計されているのが望ましい。

14) 磁器燃焼ボートおよび磁器燃焼ボートカバー

磁器燃焼ボート（ＣＢ１またはＣＢ２）は，あらかじめ酸素気流中にて使用燃焼温度で空焼きして使用する。磁器燃焼ボートに磁器燃焼ボートカバー（ＣＢＣ１）を併用してもよい。この場合，磁器燃焼ボートカバーは，磁器燃焼ボート同様にあらかじめ空焼きしてから使用する。ただし多数のボートを一時に空焼きした場合は，グリースなどを塗らないガラス製デシケーター中に保存し，その出し入れは，金属製ピンセットを用いて取り扱う。長時間保存したものは，空試験値が高くなるものがあるといわれているが，２４時間程度であれば空試験値の高くなる心配はないが，特に微量炭素定量の場合には，このようなものの使用は避けた方がよい。再度空焼きしたものは割れ易くなるので注意が必要である。燃焼ボートの内容を表１に示す。

表１

種　　類	記　　号	使用温度(℃)	用　　途
磁器ボート１種	ＣＢ１	１４５０	炭素定量用
〃	ＣＢ２	１３５０	〃
〃	ＣＢ３	１０００	灰分定量用（うわぐすりを施したもの）
ボートカバー	ＣＢＣ１	１４５０	いおう，炭素定量用

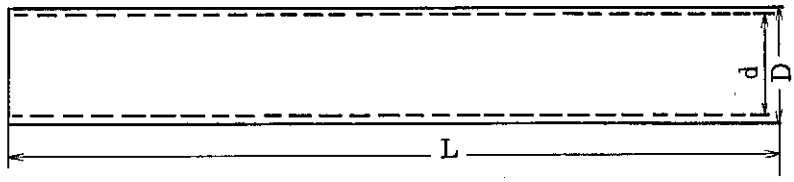
15) 磁器燃焼管

磁器燃焼管は，ほこりなどの付着物を水で充分洗浄し，乾燥したのち用いる。燃焼管の内容を表２に示す。

表２

種　　類	記　号	使用温度（℃）
磁器燃焼管（特種）	ＣＴ０	１６５０
〃　（１種）	ＣＴ１	１５５０
〃　（２種）	ＣＴ２	１４５０

形状および寸法



単位 mm

D	25	30
d	20	24
L	600, 700, 1,000	

通常Lは600または700のものを使用する。

4. 操　作

手順および操作	備　考
1 燃焼管加熱	
1) 管内温度を1350℃とする。	1) 管内温度は炭素鋼のような燃焼容易な試料では1300℃で行なってもよい。 燃焼管末端のガラスキャップ内のガラスウールまたは石英綿（酸化鉄除去）を交換する。（炭素量約200～300mg燃焼させれば交換する。通常毎日交換）この際固くならないようにふんわり詰めるのがよい。 シリコンゴムとガラスキャップ外面の間に異物が入いるとガス洩れが生ずるので注意する必要がある。
2. 装置稼動	
2) 放電スイッチが「断」になっているかを確認する。	
3) 吸収液そう，陽極そうおよび規準電極そうに規定量入っているかを確認する。	3) 過塩素酸バリウム吸収液が汚染されている場合は交換しなければならない。（通常2日に一度交換する。）この場合は，セル下部の排水コックを開け，古い液を捨て，新しい吸収液をセル上部の穴から注入する。

手順および操作	備　　考
	炭酸バリウムは隔膜がかくれるまで加える。長時間使用して炭酸バリウムが減少している場合は，減少した分を追加しなければならない。 過塩素酸バリウム電解液は白金電極の１０㎜以上まで加える。（白金電極の大きさは少なくとも2㎠以上あることが望ましい。）
4）分流ポンプを$^{1}/_{1}$にする。	
5）減圧弁を開き，酸素ボンベより酸素ガスを５００㎖／minの割合で流す。	
6）電源スイッチを「ＯＮ」にする。	6）電源パイロットランプ（赤）及びフローメーターの照明が点灯し，かくはんモーターが回転する。
7）ボンベよりの酸素ガス流量を徐々に増し，セル部定圧パイロットランプ（青）が点滅するようにする。	7）圧力計水銀柱が数㎝オーバーしても点滅せぬときは，酸素ガスを止め水銀の交換を行う。
8）放電スイッチを「接」とする。	8）放電が始まり分析カウンターが動作し，ｐＨメーター指針は零にもどり，終点指示パイロットランプ（青）が点灯する。
9）フローメーター（右端）の流量を150～２００㎖／minに調整する。	
10）３０分間放置する。	10）装置各部を安定させる。
3. ｐＨ設定	
11）ｐＨ設定ダイヤルの目盛を読みとる。	11）ｐＨ設定操作は，３時間に一度行うことが望ましい。
12）両カウンターを零にもどす。	
13）ｐＨ設定ダイヤルを（左に大きく）回転し，ｐＨ設定カウンターが約４０を示すところで，放電スイッチを「断」にする。	
14）ｐＨ設定ダイヤルを元の目盛位置にも	14）目盛が５０以下または６０以上の場合は，

手順および操作	備　　考
どし，この時のｐＨメーター指針は５０～６０目盛を示せばよい。	次のように操作する。 ５０目盛以下の場合は，放電スイッチを「接」にしｐＨ設定ダイヤルを左に２０目盛程移動させる。 ６０目盛以上の場合は，放電スイッチを「接」にし右に２０目盛程移動させる。 ｐＨメーター指針が零にもどるのをまって，11）～14）の操作を行なう。 更にｐＨメーター指針が５０～６０に一致しない場合は，11）～14）の操作を数回繰返して適当なｐＨ値を見い出す。
15）放電スイッチを「接」とし，分析カウントを動作させ，カウントを動作させ，カウント終了を待ち，左右カウンターがほぼ同数であることを確認する。	

5. 分析操作

手順および操作	備　　考
1. 試料はかりとり 1）試料を磁器ボートにはかりとる。	1）試料はかりとり量

炭素含有率(%)	試料はかりとり量(g)	分　流
0.001～0.005	1,000	1／1
0.005～0.15	0.500	〃
0.15 ～1.50	〃	1／10
1.50 ～2.50	0.250	〃
2.50 ～5.00	0.100	〃
	0.250	1／50
5.00以上	0.050	1／10

2）合金鋼などで燃焼しがたい試料では，助燃剤を適宜添加する。助燃剤は正確に添加し，空試験値を測定して補正せなければならない。

手順および操作	備　　考
	磁器ボートはあらかじめ空焼して使用するが，特に微量炭素の場合は，空焼き後，半日以上保存したボートを使用してはいけない。 分析試料や磁器ボートなどは金属製ピンセットで取扱い，油脂類が付着しないように注意する。分析試料は必要あればアルコール，エーテルなどで洗浄し完全に脱脂したのち分析に供する。 試料の調整時あまり小さい試料や，長く巻いた試料にならないように注意する。また遊離炭素を多量に含む銑鉄などの試料は，840μ（20メッシュ）以上の粗大粒片を用いなければならない。（低値を与える） 日常作業にあっては，作業時間の初期，中期および後期には必らず炭素含有率既知の標準試料を用いて分析し，その日の装置その他の調子を試験しなければならない。
2. 試料そう入	
2）分析カウンターを零にもどし，試料そう入金具を開く。	2）分流ボンブは，試料中の炭素含有率に応じて，$^{1}/_{1}$ または $^{1}/_{10}$ 等にする。
3）試料を入れた磁器ボートを燃焼管の最高温度部にそう入する。	3）磁器ボートのそう入は，必らず金属製ピンセットを用いて行い，かつボートの出し入れ及びそう入金具の開閉は迅速に行う必要がある。
4）そう入金具を閉じる。	
3. 燃　　焼	
5）試料そう入後，30秒後に分析カウンターを零にもどす。	5）試料そう入後，30秒程度で燃焼管内に残留するブランクは殆んど零となる。
6）試料より発生した二酸化炭素により，pHメーターが大きく振れカウンターが激しくなったらカウンタースイッチ及び	6）微量分析のときは，カウンタースイッチ及びブザースイッチは使用しない。

手順および操作	備　　考
ブザースイッチを「接」とする。	
4. カウント終了	
7) カウンターが零に近ずき，終点指示パイロットランプが点灯し，ブザーが鳴りカウンターが停止する。	7) 微量分析のときは，試料そう入後3分間のカウンター数とする。
5. 数値記録	
8) カウンターに表示された数字を記録する。	8) ブザースイッチを「断」にすればブザーは鳴り止む。
6. ボート取り出し	
9) カウンタースイッチを「断」にし，試料そう入金具を開けてボートを引き出しそう入金具を閉じる。	9) 試料が完全に融解状態になったかどうかを確しかめると共に，試料が完全に酸化したかどうかを確めなければならない。このとき完全に酸化融解していなければ定量値は負の誤差を生じているので，再試験を行なはなければならない。
7. 空試験測定	
10) 磁器ボート及び助燃剤の空試験値は，手順2～4を行なって求める。ただし分析カウンターの指示値は2分後の値を読み取る。	10) 空試験は当日の作業の最初と最後に行ない，常時行なう必要はない。 助燃剤を使用しない場合は，空のボートを，助燃剤を使用する場合は，試料に添加したと同量の助燃剤を磁器ボートに入れて行なう。 微量分析のときは，3分後の値を空試験する。
8. 計　　算	
11) a) 試料重量1gで分流ポンプ $1/1$ の場合 （カウント数－空試験値）× $1/2$ × 0.0001（%）	
b) 試料重量0.5gで分流ポンプ $1/1$ の場合 （カウント数－空試験数）×	

手順および操作	備　　考
0.0001（%） c）試料重量0.5gで分流ボンブ$^{1}/_{10}$の場合 （カウント数－空試験数）×0.0001（%） d）試料重量0.25gで分流ボンブ$^{1}/_{10}$の場合 （カウント数－空試験数）×2×0.0001（%） e）試料重量0.1gで分流ボンブ$^{1}/_{10}$の場合 （カウント数－空試験数）×$^{1}/_{2}$×0.0001（%） 9. 運転停止 12）分流コックを$^{1}/_{1}$と$^{1}/_{10}$の中間にする 13）放電スイッチを「断」にし，電源スイッチを「ＯＦＦ」とする。 14）減圧弁のコックを閉じ，酸素ガスを止める。	

6. 検量線の作成

炭素含有率既知の標準試料を用いて，同一操作で分析し表示回路のカウンターの読みと炭素含有率が一致するように1カウントの電気量を調整するか，または表示回路のカウンターの読みと炭素含有率との関係曲線を求めて検量線とし，試料分析時のカウンター読みをそう入して炭素含有率を求める。

7. 解　　説

(1) 本法は，鉄鋼中の広範囲な炭素含有率の試料に適用出来き，迅速，正確であることから１９６８年ＪＩＳ法として採用されたものを参考として作成したものである。

(2) 鉄鋼中の炭素は，燃焼炉内において完全に酸化されて二酸化炭素となる。この燃焼ガスを弱アルカリ性の過塩素酸バリウム吸収液中に導入すると，二酸化炭素が吸収され炭酸バリウムと過塩素酸を生成するために，吸収液のｐＨが低下する。

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \qquad (1)$$

$$Ba(ClO_4)_2 + CO_2 + H_2O = BaCO_3 + 2HClO_4 \quad (2)$$

次に電解分解によってこの水素イオンの増加分を中和して，過塩素酸バリウム吸収液のｐＨを元の設定値にもどす。この電気分解に要した電気量を測定して，ファラデーの法則に基き炭素の定量を行なうもので，このとき陰極では(3)式の電極反応が生じ，水素イオンは水素ガスとなる。

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \quad (3)$$

(1)，(2)及び(3)式から，炭素１グラム原子は２個の電子を消費するので炭素12.0117は192.9888クーロンに相当する。

(3) １カウントの電気量を$8\times10^{-}$クーロンに設定されているので，試料はかりとり量が0.5㎎の場合，カウント数より試料中の炭素含有率(%)を直読できる。なお炭素量0.5×10^{-6}㎎に対応する電気量は，正確には8.0338×10^{-3}クーロンである。

(4) 二酸化炭素の吸収により過塩素酸バリウム吸収液には炭酸バリウムと過塩素酸を生成するが，電気分解によりバリウムイオンは陽極そうより隔膜を通じて補給され，水素イオンは水素ガスとなるので，過塩素酸バリウム吸収液中の各イオンの濃度には殆んど変化を生じない。従ってこの吸収液は繰返えして使用出来るが，炭酸バリウムが蓄積され，また燃焼によって生じた酸化鉄粉の一部によって汚染されるので，ある程度使用したのち交換が必要である。

(5) 電気分解により陰極では過塩素酸イオンが放電して水と反応し過塩素酸と酸素を発生する。この過塩素酸が陽極そうの炭酸バリウムと反応して過塩素酸バリウムとなる。従って陽極そう内の過塩素酸バリウム電解液の濃度およびｐＨはほぼ一定に保たれるが，炭酸バリウムは消費されるので，長時間使用して炭酸バリウムが減少した場合は追加する必要がある。

(6) 白金電極の表面積は，電解効率を考慮して$2cm^2$以上であることが望ましい。

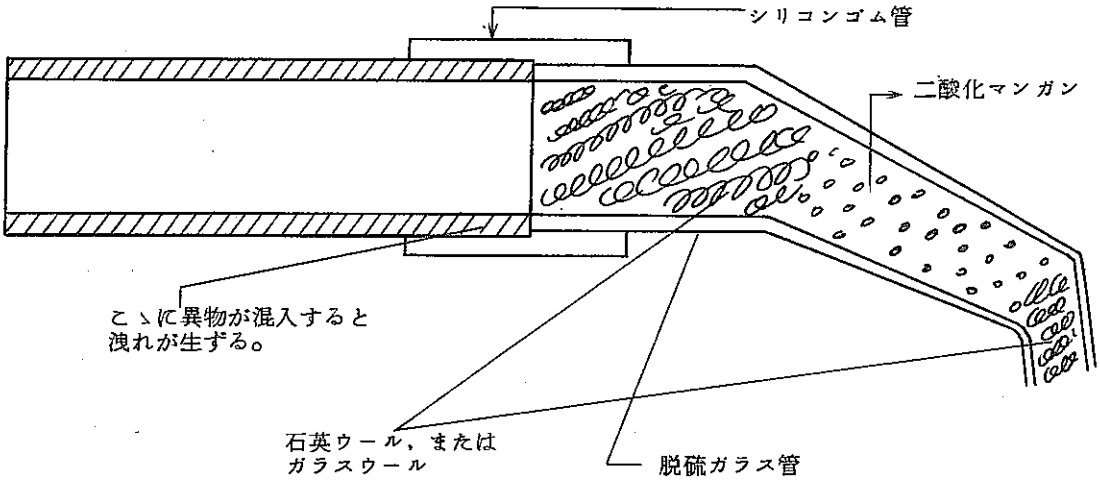
(7) 酸素洗浄に対しては，有機性ガスの酸化には，白金石綿，パラジウム石綿（いずれも７００～７５０℃）または酸化銅（８００～８５０℃）を加熱して用いる。酸素の使用に際して酸素タンクなどを用いた場合は，防食塗料を塗ったようなときは，長期にわたり有機性ガスが酸素に混り，クロム酸飽和硫酸だけでは酸化が不充分で燃焼管内で加熱により酸化されて二酸化炭素となり誤差の原因となるので，酸化銅炉を用いているが，その効果はパラジウム石綿がよいとの報告もあるが，酸化銅は加熱温度との関係があり，温度が高くなるにつれて空試験値は低値を示し，その効果は最大となるが，酸化銅の溶解濃度は１１４８℃であるから，８５０℃以上に上げることは好ましくない。

(8) 酸素清浄における二酸化炭素の吸収には，ソーダ石灰，アスカライト，水酸化ナトリウムのいずれかを使用すればよいが，ソーダ石灰（メルク製３～８メッシュ）アスカラ

イト（トーマス製８～１２メッシュ）など外国製品は取扱いが簡単で性能が揃っているので，使用には便利である。また水分の吸収には，活性アルミナ，シリカゲル，五酸化リンまたは過塩素酸マグネシウムなどを用いる。

(9) 燃焼した際同時に発生した二酸化いおうの除去に用いる二酸化マンガンは，英国ボブキンスウィルアムズ社製のものが比較的性能がよい。

(10) 燃焼管とシリコンゴムの接続の注意事項の一例を次に示す。



(11) 本装置においては，１カウント当り0.5μgの炭素量になるように出来ているが，このカウント量（電気量）の規定に用いる標準試料の標準値にも若干のプラス，マイナスの差異があるのでカウント量規定は極めて重要な因子となるので出来るだけ多くの標準試料を用いて，測定値と定量値との関係線が45°線上に近接する条件を求めることが必要である。または，精度の高い定電流装置を使用し次に述べる方法により，１カウントに対応する炭素量を決定するかまたは，１カウントの電気量を調整してもよい。この場合は正常の電気分解と逆になるように，定電流装置を電量滴定そうの電極に接続し，一定時間定電流で電気分解を行なう。次に直ちに回路を切り換えて正常の電量滴定を行ないこのときの表示回路のカウント数と定電流装置による逆電気分解の電気量から，１カウントの正確な電気量を求め，更に１カウントに対応する炭素量を次の式から求める。

$$C = \frac{Q}{N} \times \frac{12,011}{192,988}$$

こゝに　C：１カウント当りの炭素量

Q：定電流装置による逆電気分解の電気量（Coulomb）

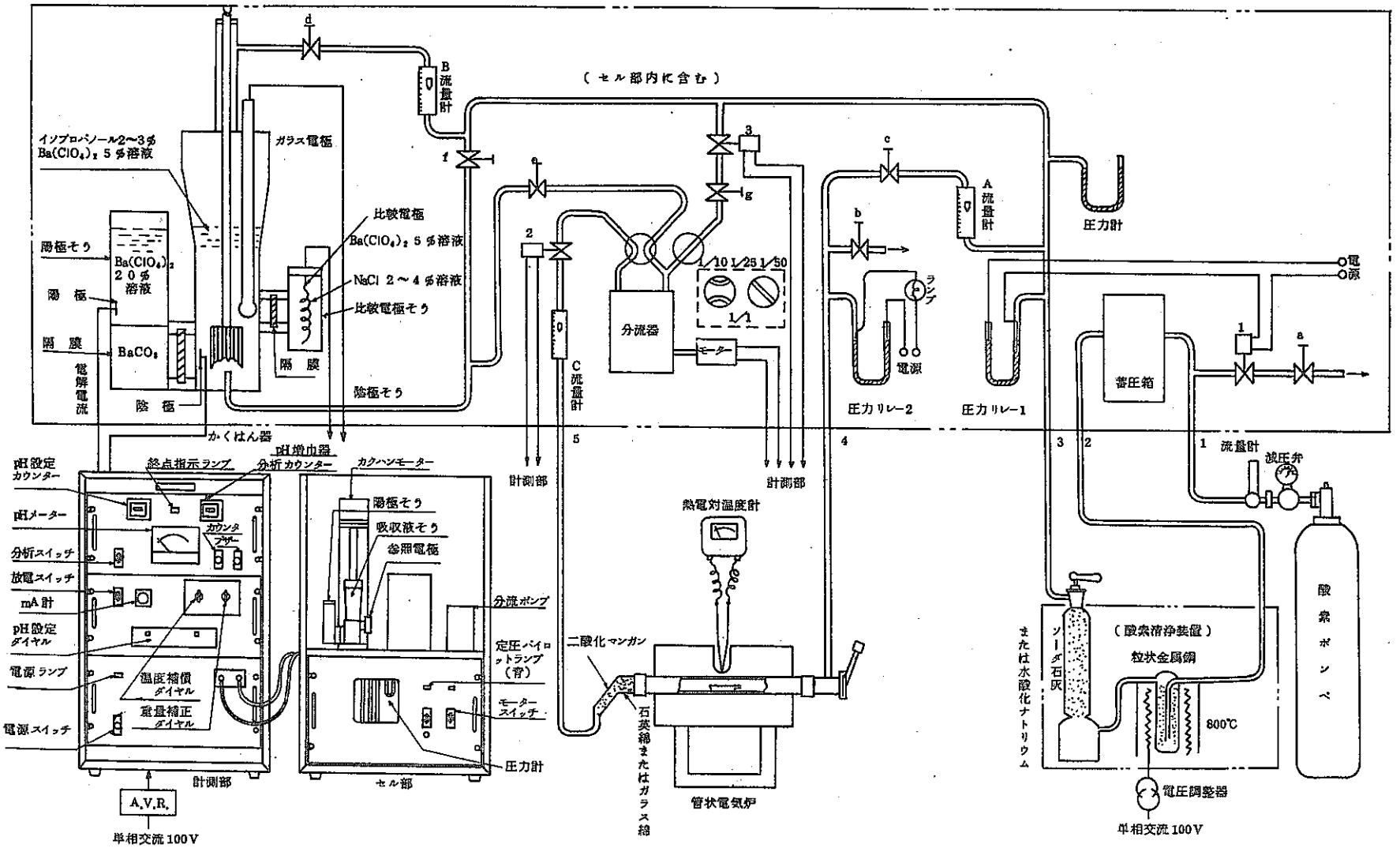
N：表示回路のカウント数

または，定電流装置による逆電気分解の電気量に対応する炭素量を求め，更に１カウントの炭素量を0.5×10^{-6} gとした場合のカウント数を次の式から算出し，表示回路のカウント数が算出したカウント数になるように１カウントの電気量を調整する。

$$N = Q \times \frac{12,011}{192,988} \times \frac{1}{0.5 \times 10^{-6}}$$

ここに　N：表示回路に表示されるべきカウント数

Q：定電流装置による逆電気分解の電気量



電量測定法による鉄および鋼の炭素分析装置の一例

1－5　赤外吸収法〔炭素・硫黄同時定量〕（住金）

1. 要　　旨

試料を酸素気流中において強熱し，炭素及び硫黄を二酸化炭素及び二酸化硫黄に酸化する。これを酸素と共にそれぞれの赤外線吸収セルに通過させる。ガス濃度に比例して吸収された赤外線減衰量を検出器で電気的に測定し，その電気量から炭素及び硫黄の含有率を求める。

2. 適用範囲

本法は，鋼中の炭素含有率0.０００２％以上，硫黄含有率0.００００２％以上の試料に適用する。

3. 試薬及び器具

1）過塩素酸マグネシウム（アンヒドロン）１０～２０メッシュ

2）アスカライト　　２０～３０メッシュ

3）助燃剤

タングステン：炭素及び硫黄含有率が低く，安定していること。

4）酸素（９９.９５％以上）

5）窒素（９９.９５％以上）

6）るつぼ

あらかじめ酸素気流中約１０００～１３００℃で空焼きして使用する。ただし空試験値の無いものは空焼きしなくてもよい。

7）ガラスウール

パイレックスウール直径１～５ミクロンで，二酸化炭素，二酸化硫黄などを吸着しないものを使用する。

4. 装　　置（付図参照）

1）酸素清浄部

酸素中に含まれる二酸化炭素及び水分を除去するために，ガラス管に過塩素酸マグネシウム及びアスカライトを詰めたガラス管を連絡する。

2）窒素清浄部

二酸化炭素吸収セル部に用いる窒素ガスの水分除去のため，過塩素酸マグネシウムを詰めた管を連結する。

3）燃焼ガス清浄部

過塩素酸マグネシウムを詰めた乾燥管，一酸化炭素酸化用白金触媒炉及びミストトラップを接続する。

4) 高周波加熱炉

高周波発振回路及び試料燃焼部からなり，高周波の発信開始及び停止の信号は計測部に内蔵されているタイマーにより，ランプを点滅させ，その信号ケーブル（グラスファイバー）により高周波加熱炉側の光電式スイッチを作動出来るものとする。また燃焼部はワークコイル，石英燃焼管，ランス，試料そう入ハンドル，ダストキャッチャーからなり，燃焼を短時間に行なわせるため燃焼管上部からるつぼに向けて酸素を噴射し，燃焼管下部から補助酸素を供給出来るものとする。

5) 赤外線測定装置

測定装置は，炭素及び硫黄用赤外吸収セル部，演算表示回路，電源及び制御回路ならびにガス流路コントロール部からなり，赤外線吸収セルは５０℃の恒温槽に格納されている。またインターフェースを介して電子天秤，デジタルプリンターを接続することが出来る。

A) ガス流路コントロール部（図－３）

装置内のガス流路及び圧力はオリフイスでコントロールされ，燃焼ガスダストトラップを通過後過塩素酸マグネシウムで除水したのち，硫黄測定用赤外線吸収セルを通り，次に３５０℃に加熱された白金触媒炉で一酸化炭素を二酸化炭素に酸化し，更に硫酸ミスト（SO_3）をセルゾールで除去したのち，炭素測定用セルを通り，測定外に搬出させる。また比較ガスもオリフィスで一定の圧力，流量に調整されそれぞれの赤外線吸収セルを通り，装置外に搬出される。

B) 赤外線吸収セル部（図－４）

赤外線吸収セルは，タングステンランプ，チョッパー，干渉フィルターセル，ガスフローセル及び赤外線の減衰量を検出する検出器からなっている。

C) 演算表示回路

偏差増巾器，零点自動補正回路，積分回路，試料重量補正回路，感度調整回路及びデジタル表示回路から構成され，検出器の信号を炭素及び硫黄のピーク毎に積分して含有率に演算し，それぞれのデジタルボルトメーターにパーセント表示する。この計測部は，記録計用のアナログ出力（０～0.５Ｖ）を有し，記録計によって積分状態をチェックすることが出来る。

D) 制御回路

数枚のプリント基板による電子タイマーとリレー回路で構成され，高周波炉加熱時間，分析積分開始，終了時間などのコントロールを行うもので，前面操作パネルのスイッチにより作動し，その状態はパイロットランプで表示される。

5. 準備操作

手順および操作	備　　考
1. 試薬の充填	
1) 酸素ガス清浄用ガラス管を取り付ける	1) 下半分に過塩素酸マグネシウムを上半分にアスカライトを詰め，中央部及び両端にグラスウールを詰める。過塩素酸マグネシウムおよびアルカライトの交換は，アスカライトの上部が白色に変色すれば取替える。日常作業において連続して行う場合は，手順および操作2の燃焼管の取り付け作業を先に行った方がよい。
2) 窒素ガス及び燃焼ガス乾燥用ガラス管を，それぞれ取り付ける。	2) 窒素ガス乾燥用は，ボンベ取替毎（約6 m^3清浄）に過塩素酸マグネシウムを詰め替える。 燃焼ガス乾燥用は，ガラス管の上部から約$^1/_3$付近まで水分を吸収（固着状態となる）したら，過塩素マグネシウムを詰め替える。
3) 測定装置及び高周波炉に，ダストトラップ用ガラス管及びステンレスチューブを取り付ける。	3) 高周波炉用ダストトラップのガラスウールは酸化鉄による汚染度により（約１００試料毎位）取り替える。（汚染度に応じて燃焼ガス入口側のグラスウールを約$^1/_3$～$^1/_2$を取り替えるとよい。）なおガラスウールを取替えたときは，実際試料を用いて3～5回捨焼きを行なうが，この際硫黄含有率の高い試料（0.1％以上）を用いると捨焼きが少ない回数で安定する。 測定装置側のパージ用ダストトラップのガラスウールは，約8時間程度稼動毎に取り替える。
4) 亜硫酸ガストラップ用のガラス管を取り付ける。	4) 黄色に変色した都度，セルゾールを取り替える。
5) 一酸化炭素を二酸化炭素酸化用のガラ	5) 使用後の白金泊は，純水で洗浄したのち，

手順および操作	備　　考
ス管を取り付ける。	濃塩酸に約5分間煮沸または浸漬したのち水道水で塩酸がなくなるまで洗い，純水で充分洗浄後，乾燥して再度使用する。（白金箔を詰めたガラス管を2本準備し，交互に使用すると便利である。）
2. 燃焼管の取り付け	
6) 燃焼管を取り付ける。	6) ダストの付着が激しいため約20～30試料毎に，燃焼管清掃用ブラシを用いて清掃する。ただし銑鉄試料については，2～3試料毎に清掃する。
7) ランスノズルを取り付ける。	7) ランスホルダーの下部から約$\frac{1}{4}$インチ（約5㎜）突き出るようにセットする。また100試料毎に取り外し，清掃してダストなどを除去する。
8) るつぼセット位置を調節する。	8) スクリーンガードを外し，るつぼをセットして，そう入ハンドルを上げ，るつぼの上端が加熱コイルの2巻目の高さに調節ナットを用いて調整する。
3. 通　　電	
9) スタビライザーの電源を入れ，所定の電圧に調整する。	9) 115Vまたは220V。
10) 測定装置の電源を入れ，更に白金触媒炉のスイッチを（裏側）入れる。	10) 赤外線吸収セルを収納している恒温槽及び白金触媒炉の昇温に時間を要するため，毎日分析を行なう場合は，本体は常時通電したままにしておいた方がよい。 恒温槽が50℃に達したら，OVEN INDI CATORが消える。（点滅）
11) 高周波加熱炉のフィラメントスイッチを入れ，次に発振管のフィラメントの点灯及び冷却ファンの回転を確認してハイボルテージスイッチを入れる。	11) 通常測定装置から接続されているスタートスイッチにより作動するため，ハイボルテージスイッチを入れても高周波炉は作動しない。 単独に作動させたい場合は，分離プラグ

手順および操作	備　　考
	（ISOLATION PLUG）用ソケットに短絡ソケットを差し込むと，ハイボルステージスイッチの作動（ON，OFF）により独立して使用することが出来る。
4. ガス圧調整	
12）酸素及び窒素ガスボンベの元せんを開き，両方の２次圧を調整する。	12）酸素：２０～２２ＰＳＩ（1.4～1.6 Kg／cm²） 窒素：９～１０ＰＳＩ（0.6～0.7 Kg／cm²）
13）装定装置の酸素FLOW SWITCHをONにして，装置内の圧力を調整する。	13）１９～２０ＰＳＩ（1.3～1.4 Kg／cm²）になるよう圧力調整器で微調整する。ローターメーターの流量は，5.5 Cubu Feet／Hr（2.4 ℓ／min）となる。
14）測定装置の窒素流量を調整する。	14）流量計で約0.4 ℓ／minに調整する。
5. 気密試験	
15）酸素ガス径路の気密試験を行ない，リークのないことを確める。	15）準備操作完了後，高周波炉をるつぼセットの状態とし，Measure及びReferenceの出口をフクロナットで密閉する。測定装置の圧力計２０ＰＳＩを確認して，減圧弁を閉じ１０分間放置する。１０分後 $\frac{1}{2}$ ＰＳＩであれば気密は良好で $\frac{1}{2}$ ＰＳＩ以上下がるときは，配管系の洩れを再び確認する。
6. 計測部確認	
16）デジタルボルトメーターの数字が零になるか確認する。	16）FUNETION SELECTスイッチをデジタルボルトメーターを零に合せ，炭素及び硫黄のデジタルボルトメーターを0000に調整する。
17）エレクトロニック（１５Ｖ，１５Ｖおよび８ＶＤＣ）調整を行う。	17）エレクトロニック調整は解説(3)による。（１週間に１回程度行う）
18）インデクレーターバランスを確認する	18）FUNCTION SELECTスイッチをINTEG BELに合せ，炭素及び硫黄のデジタルボルトメーターが０００００になる

手順および操作	備　　考
	ように調整パネルのINT・BALで調整する。
19) $^{T}/_{H}$バランスを確認する。	19) FUNCTION SELECTスイッチを$\frac{T}{H}$ BALに合せ，炭素及び硫黄のデジタルボルトメーターが0000になるようにパネルの$^{T}/_{H}$・BALで調整する。
20) CELLバランスを確認する。	20) FUNCTION SFLECTスイッチをCELL$^{o}/_{p}$に合せ，酸素を流しながら炭素及び硫黄のデジタルボルトメーターが0000になるように調整パネルのCELL ADJで調整する。 CELLバランスの調整は，解説(4)による。
21) 高周波炉の発振時間を確認する。	21) FUNCTION SELECTスイッチをOPERTEにしてANALYZE スイッチ（分析スタート）を押し，押ボタンのランプが黄色から緑色になるので，その時間が30秒間（高周波炉の発振時間）か確認する。その調節は，タイマーカードの可変抵抗調整で行う。
22) 積分値の安定性を確認する。	22) FUNCTON SELECTスイッチをINTEG CHECK に合せ，45秒間にデジタルボルトメーター値が炭素±0.0003，硫黄0.00003以内であればよい，変動が大きいときはエレクトロニック確認を実施する。（確認マニアルによる。）
23) 酸素ガスIN，OUTを確認する。	23) 酸素の二次圧を規定の圧力としたのち，酸素FLOWスイッチを押し（赤色→緑色）高周波炉の試料そう入ハンドルをセットする。装置の圧力計が約3秒以内に約20PSTまで上昇し，ANALYZAE スイッチランプが緑色になれば正常，また高周波

手順および操作	備　　考
	炉のハンドル取手を手前に引き，パージ用スイッチの作動により，炉の側面からパージされれば正常，ガス圧の上昇が遅い時はガス清浄管の試薬の詰めすぎ，分析用オリフィスの詰り，ガス配管の洩れの有無の確認を行なう。またパージが緩慢なときは，ダストトラップの詰り，パイプの折れなどを確認する。

6. 装置の校正（キャリブレーション）

手順および操作	備　　考
1. 空試験の調整	
1） るつぼの助燃剤の使用量（通常スプーン一杯約1.5ｇ）を入れ，高周波炉にセットする。	1） 試料のはかりとり量により，添加量が異なる場合は，その使用量をるつぼに添加する。
2） 重量補正ダイセルを試料のはかりとり量（0.5000ｇ～1.0000ｇ）にセットする	2） 電子天秤，自動秤量計算を行なうシステムになっている場合は，手動に切り替えて重量設定を行なう。
3） FUNCTION SELLECTスイッチをCALIBLATE に合せる。	3） FUNCTION SELLECTをOPERETEにして調節してもよい。このときは，炭素及び硫黄用ランプが緑色になる前に操作6） の調節をする必要がある。
4） 炭素および硫黄の空試験 ADJUSTのロックを外す。	
5） 分析開始釦を押す。（ANALYZEランプ緑色を確認して）	5） 高周波炉の高圧スイッチがONになり，燃焼が始まる。 炭素及び硫黄用ランプが白色に点灯し，デジタルボルトメーターに空試験値が積算される。
6） 炭素及び硫黄ランプが白色から緑色になった時点で，デジタルボルトメーターを炭素及び硫黄の空試験ADTUSTで0	6） 調整は迅速に行なう。

手順および操作	備　　考
０００に合せる。	
7) 再度操作1)～6)を繰返しデジタルボルトメーター値が炭素±0.0003，硫黄±0.00003以内になるように調節し，空試験ADJUSTをロックする。	7) 助燃剤のみの空試験値と，助燃剤＋試料での空試験値が異なる場合もあるので，キャリブレーション後，含有率既知の試料（出来るだけ含有率の低い試料）で確認し助燃剤のみの空試験値と比較し，正のバイヤスがある場合（確認に用いた低含有率既知試料の炭素，硫黄のデジタルボルトメーター値－標準値（％）＞助燃剤のデジタルボルトメーター値）助燃剤のデジタルボルトメーター値を０００００に合せる代りに，そのバイアス値を負側に調節するか，直接標準値を示すように調節してもよい。この場合，CALIBLATION ADJUST をあらかじめ，標準試料で粗調整しておくのがよい。
2. キャリブレーション	
8) 標準試料をるつぼにはかりとり，助燃剤を添加して高周波炉にセットする。	8) 標準試料は，出来るだけ実際試料に近い組成のものを使用するのが望ましい。
9) 試料はかりとり量を，重量補正ダイヤルにセットする。	9) 分析条件と同様な範囲ではかりとる。（0.5±0.1g～1.0±0.1g）
10) 炭素及び硫黄のCALIBLATION ADJUSTのロックを外す。	
11) 分析開始釦を押す。	
12) 炭素及び硫黄用ランプが白色から緑になった時点で，直ちにCALIBLATION ADJUSTで炭素及び硫黄のデジタルボルトメーターに標準値を合せる。	12) 調整に時間を要すると誤差の原因となるために，分析開始約１５秒後から積分が終了（緑色点灯）するまでの間，逐次標準値に合せてもよい。
13) 操作1)～12) を繰返し，２～３回行なう。	13) 標準試料の誤差範囲内になるまで行う。キャリブレーションの直線性確認は，含有率の異なる数種類の標準試料で行うか，はかりとり量を変えて計算して得られた含有

手順および操作	備　　考
	率とデジタルボルトメーター値の関係線を確認して確認するとよい。もし曲線を示す場合は，調整用パネルのLIN・ADJ で直線になるように調整することが必要である

7. 分析操作

手順および操作	備　　考
1. 試料はかりとり 1）試料を炭素及び硫黄含有率に応じてはかりとる。	1） 試料はかりとり量

炭素含有率（％）	試料はかりとり量(g)
0.0002以上0.10未満※	2±0.200※
0.0005以上2.0未満	1±0.100
0.0005以上5.0未満	0.5±0.100

※微量域で特に精度を必要とする場合で，重量補正ダイヤルにその$^{1}/_{2}$量をセットし，デジタルボルトメーター値を$^{1}/_{2}$にして読み取る。

硫黄含有率（％）	試料はかりとり量(g)
0.0002～0.10	1 ±0.100
0.0005～0.20	0.5±0.100
0.001 ～0.50※	0.25±0.050※

※重量補正ダイヤルにその2倍量をセットし，デジタルボルトメーター値を2倍にして読み取る。（約0.5％まで定量は可能となる。）

定量範囲は，赤外線吸収セルの測定能力セルウインドーの汚染などにより若干異なるが，測定可能上限範囲は標準試料で確認を充分して分析する必要がある。

分析試料は金属製ピンセットで，助燃剤

手順および操作	備　　考
	は金属製またはガラス製スプーンなどで，セラミックるつぼ，ふたは金属製トングス，金属製ピンセットなどで取扱い，油脂類が付着しないように注意する。分析試料は必要あればアルコール，エーテルなどで洗浄し完全に脱脂したのち分析に供する。試料の調整時あまり細かいものや，長く巻いたもの，軽いものは用いないように注意する。（鋼試料の細かいものには比較的汚染が多く，長いものや，軽いものは燃焼時不完全になり易い。）また遊離炭素を多く含む銑鉄などは，８４０μ（２０メッシュ）以上の粗大粒片を用いなければならない。（低値を与える） 日常作業にあっては，炭素および硫黄含有率既知の標準試料を用いて，未知試料分析時の間でときどき分析値をチェックし，装置その他の調子を確認しなければならない。
2）はかりとった試料量(g)を重量補正ダイヤルで合せる。	2）重量演算回路を内蔵の測定装置と接続した電子天秤を用いてはかりとった試料の場合は，0.5±0.100g～1.0±0.100g の範囲で重量補正計算が行なわれるため，重量補正ダイヤルの設定を行なう必要はない。この場合は，助燃剤を入れたるつぼを電子天秤に乗せ，風袋を消去したのち試料を0.5±0.100g～1.0±0.100g の範囲でるつぼの中に入れた後，ＴＡＲＥ釦を押し重量を記憶させる。（助燃剤と試料を反対とする場合もある。）
3）試料をるつぼの中に入れ，上から一定量の助燃剤を加える。	3）助燃剤は，銑鉄，炭素鋼，低合金鋼，ステンレス鋼等では試料の0.5gに対し，金属タングス

手順および操作	備　　考
	テン粉末約1.5g程度の添加で充分であるが，試料の形状，鋼種などにより燃焼が不完全の場合もあるので，最適添加量，最適な助燃剤などについて確認しておく必要がある。
2. るつぼセット	
4) 金属製トングス（または金属製ピンセット)を用いて，高周波るつぼ台に置きハンドルを上げてセットする。	4) ANALYZA 釦ランプが，白色から緑色になれば酸素ガスが規定圧力に達したため次の操作に移ってよい。
3. 加熱燃焼	
5) ANALYZA 釦を押す。	5) ANALYZA 釦のランプが緑色から白色に変り，試料が加熱燃焼される。積分が開始されると，炭素及び硫黄ランプが白色に点灯する。 高周波炉が30秒間作動する。
4. 数値読み取り	
6) 炭素及び硫黄のランプが緑色になった時点で，炭素のデジタルボルトメーター値及び硫黄のデジタルボルトメーター値を読み取り記録する。	6) ランプがそれぞれ緑色になった時点で，積分値はホールドされる。
5. るつぼの取出し	
7) るつぼを高周波炉から取出し，ハンドルを上げて炉を閉じる。	7) 試料が完全に燃焼したか確める。特に高合金鋼や嵩高い試料などは（助燃剤との接触不充分による。）燃焼したように見えても不充分なこともあるので，るつぼを四つ切りなどして確認する必要がある。 酸化鉄の飛散が激しいときは，助燃剤の不足かランスまたはランスオリフィスの詰りによる酸素不足などが考えられる。 るつぼ外周に酸化鉄が多く付着する場合は，パージオリフィスの詰りによる酸素不足が考えられるため，オリフィスを確認す

手順および操作	備　　考
	る必要がある。
6. 装置停止	
8) 高周波炉のHIGH VOLTAG釦及びFILAMENT VOLTAG釦を押して，OFF にする。	8) 長期間停止する場合は，CELL PURGE FLOW GAS をSTOPすると共に，装置のPUOWRスイッチをＯＦＦにする。この場合装置の安定する迄通電後約８時間を要する。
9) OXYGEN FLOW釦を押してＯＦＦにする。	短時間停止のときも，装置外の通電の状態のときは，CELLPURG GAS を流しておく必要がある。

8. 解　　説

(1) 本法は，高周波燃焼－赤外吸収法により炭素および硫黄を同時に迅速かつ正確に定量することから近年広く使用されるようになった方法である。

(2) 本法は，酸素気流中で加熱燃焼させ試料中の二酸化炭素及び二酸化硫黄とした後，赤外線吸収セルを持つ赤外線分析計でその濃度を測定するもので，その原理は，異核分子を持ったガスは赤外線を照射されると分子内運動エネルギーが変化し，分子に固有の特定波長の赤外線が吸収される。その吸収量は圧力一定のガス体ではガス濃度に比例する。そこで目的成分の赤外線吸収を測定することにより，その成分濃度変化を連続的に求めることが出来る。図４に赤外線吸収セルの一例を示す。

光源から放射される赤外線は回転チョッパーによって断続光となり，それぞれ試料セルと比較セルを通過して交互に検出セルに達する。試料セルを通った赤外線は，測定成分の濃度に比例して吸収され減衰するのに対して，比較セルには測定成分を含まないガス（O_2）を通しているため，赤外線は減衰せずダイヤフラムを持つ検出器に達する。

検出器はこれらの赤外線の光量差を電気的に計測し，高感度増巾器を通して出力信号を得ている。検出セルには，測定すべき成分ガスが封入されていて，その成分の特定波長域の赤外線以外の成分に対しては応答しない。測定成分による赤外線吸収の変化即ち，その成分の温度変化のみを測定することが出来る。試料ガス中の吸収波長域が，測定成分の波長域と一部重さなるような成分が含まれるような場合，干渉フィルターセルを設けて重なり合う波長域の赤外線を予め除き，その影響を受けないようにしている。また試料セル，比較セル，検出器の各ユニット及び増巾部，積分回路は恒温槽に内蔵され常に一定温度（５０℃±）に保たれ，温度変化による誤差を生じないようになっている。

(3) 測定装置のエレクトロニックチェック方法（１５Ｖ及び８Ｖ，ＤＣ調整）

FUNCTION SELECTスイッチをデジタルボルトメーターを零に合せ，テストリードをデジタルボルトメーターのテストジャックにそう入し，一方のプラグをシャーシーを引出して右側のチェック端子にそう入しチェックする。

A ＋１５ＶＤＣのチェック：チェック端子赤(+)と黒(−)にテストリードを差し込み，SULFUR DVMが１５００±0.0003にＲ－１４で調整する。

B －１５ＶＤＣのチェック：チェック端子黒(+)と緑(−)にテストリードを差し込み，Ｒ－１３でSURFUR・DVMが−１５００±0.0003に調整する。

C ＋８ＶＤＣのチェック：チェック端子白(+)と黒(−)にテストリードを差し込み，SURFUR・DVMが0.0800±0.0005になるようにＲ－５で調整する。（硫黄用ＦＩＬＡＭＥＮＴ POWER）またチェック端子黒(−)白(+)にテストリードを差し込み，±0.0800±0.0005になるようＲ－６で調整する。（炭素用ＦＩＬＡＭＥＮＴ POWER）

(4) セルスバランスの調整が調整パネルのＣＥＬＬ ＡＤＪ で零に調整出来なくなった場合は，次により調整する。

A．CARBON CELL ADJ：テストリードをＤＶＭのテストジャックにそう入し，一方のプラグをCARBON調整パネルのＣＥＬＬ ＢＩＡＳ(+)とCOM(−)に差し込んでCARBONのＣＥＬＬ ＡＤＪ を廻してSULFUR DVMを0.0027に合せる。テストリードを抜き，オーブンパネルを外し，ＩＲ−ＣＥＬＬ部のロックスクリューを緩め，ＣＥＬＬ ＡＤＪ スクリューを反時計方向に廻してCARBON DVM０００００に合せる。

B SURFUR CELL ADJ：テストリードをＤＶＭのテストジャックにそう入し，一方のプラグをSURFUR調整パネルのＣＥＬＬ ＢＩＡＳ(+)とＣＯＭ(−)に差し込んで，SURFURのＣＥＬＬ ＡＤＪ を廻して，SURFURのデジタルボルトメーターを0.0027に合せる。テストリードを抜き，オープンパネルを外しIR−CELL部のロックスクリューを緩め，ＣＥＬＬ ＡＤＪ スクリューを時計方向に回し，SULFUR DVM が0.0000になるように合せる。

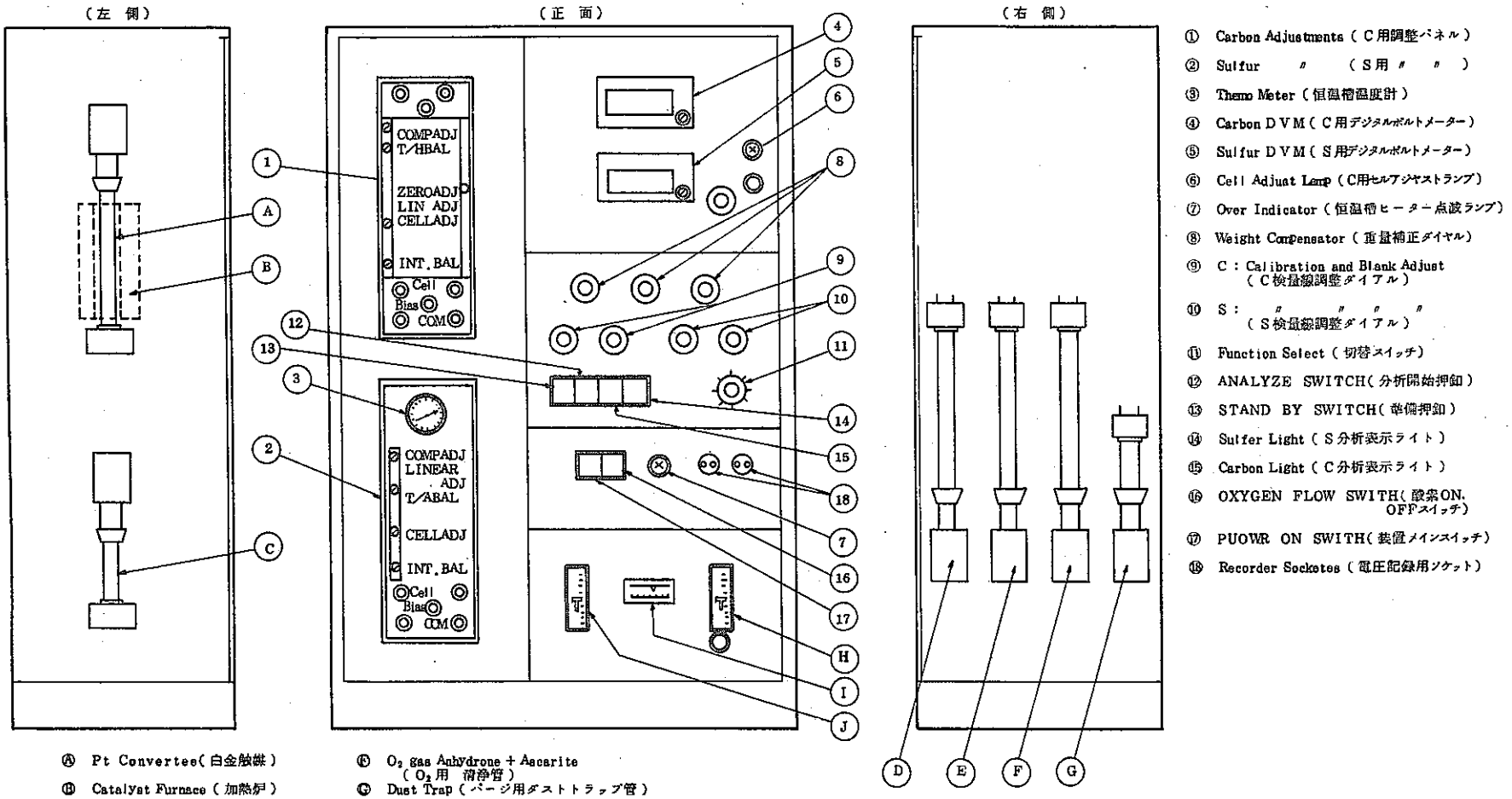
(5) 高周波出力チェック

ＩＳＯＬＡＴＩＯＮ ＰＬＵＧ に ＳＨＯＲＴＩＮＧ ＰＬＵＧを差し込んだ後，ＦＩＬＡＭＥＮＴ ＶＯＬＴＡＧＥ スイッチを押し炉を閉じる。ＨＩＧＨ ＶＯＬＴＡＧＥ スイッチを押して無負荷状態でＧＲＩＤ 電流約１２０㎃，ＰＬＡＴＥ電流約１５０㎃Aが正常である。次にるつぼにＩＲＯＮ ＣＨＩＰ を満してセットし，ＨＩＧＨ ＶＯＬＴＡＧＥ スイッチを押し，PLATE電流が５００㎃Aより低い場合は，オーバーロードのリレーのネジを時計方向に $\frac{1}{8}$ 回転高い場合は反時計方向に $\frac{1}{8}$ 回転する。（調整時は電源を切って行なう。）更にるつぼ

にIRON CHIR を一杯（規定のスプーン）に入れてセットし，HIGH VOLTAGE スイッチを押して，GRID 電流90～110mA，PLATE 電流200～250mA が正常である。試料1gと助燃剤1杯（規定のスプーン）で分析中は，GRID 電流100～110mA（タングステン助燃剤），90～110mA（銅助燃剤），PLATE電流275～400mA（タングステン助燃剤），400～500mA（銅助燃剤）が正常な状態であり，試料及び助燃剤量が多くなるとGRID電流が下り，PLATE電流は増加する。規定電流に調整出来ないときは，発振管または加熱コイルを取替える。チェックが終ったらISOLATION PLAG を差し込みFILAMENT 及びHIGH VOLTAGE スイッチを押し分析開始状態とする。

(6) 助燃剤としては，タングステン粉末，銅，すず，鉄などが用いられるが，助燃剤としては鉄鋼の場合試料はかりとり量0.5gでタングステンを約1.25g以上用いた場合，炭素，硫黄共に良好な結果が得られる。その他のものを用いた場合硫黄の収率が悪くバラツキも大きくなるので使用は避け，炭素のみを定量する場合は，試料0.5gで銅，すず共1gの添加でタングステンを用いた場合と同等の精度で可能である。ただしダストの発生率は，銅＜タングステン＜すずの順で増大し，銅のダストは微細なためグラスウールの取替え頻度を多くする必要がある。

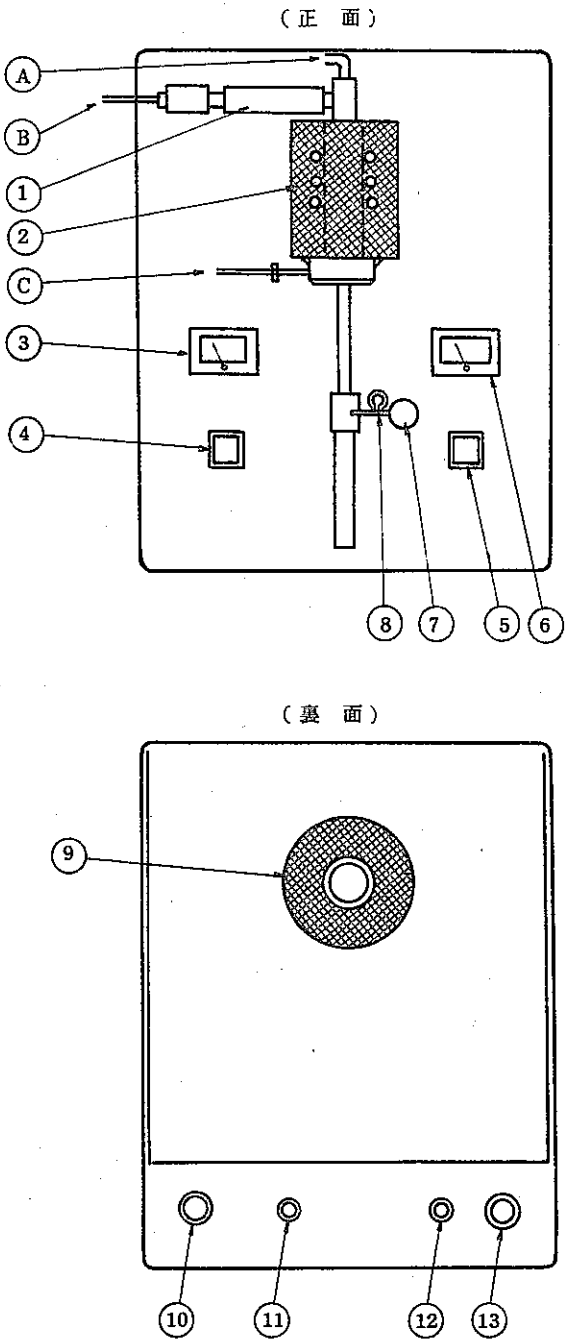
図－1　赤　外　線　測　定　装　置　の　名　称



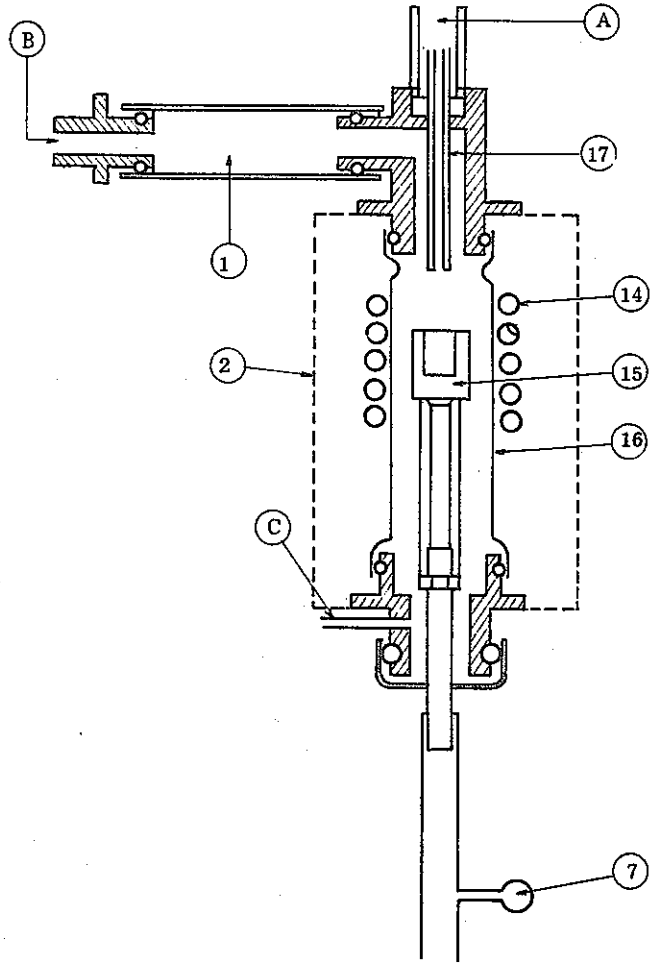
① Carbon Adjustments（C用調整パネル）
② Sulfur 〃 （S用 〃 〃）
③ Thermo Meter（恒温槽温度計）
④ Carbon DVM（C用デジタルボルトメーター）
⑤ Sulfur DVM（S用デジタルボルトメーター）
⑥ Cell Adjust Lamp（C用セルアジャストランプ）
⑦ Over Indicator（恒温槽ヒーター点滅ランプ）
⑧ Weight Compensator（重量補正ダイヤル）
⑨ C：Calibration and Blank Adjust（C検量線調整ダイアル）
⑩ S：〃 〃 〃 〃（S検量線調整ダイアル）
⑪ Function Select（切替スイッチ）
⑫ ANALYZE SWITCH（分析開始押釦）
⑬ STAND BY SWITCH（準備押釦）
⑭ Sulfer Light（S分析表示ライト）
⑮ Carbon Light（C分析表示ライト）
⑯ OXYGEN FLOW SWITH（酸素ON, OFFスイッチ）
⑰ PUOWR ON SWITH（装置メインスイッチ）
⑱ Recorder Sockets（電圧記録用ソケット）

Ⓐ Pt Convertee（白金触媒）
Ⓑ Catalyst Furnace（加熱炉）
Ⓒ SO_3 Trap（SO_3除去用セルローズ）
Ⓓ Exhaust Anhydrone（燃焼ガス乾燥管）
Ⓔ N_2 gas Anhydrone（N_2用乾燥管）
Ⓕ O_2 gas Anhydrone＋Ascarite（O_2用 精浄管）
Ⓖ Dust Trap（パージ用ダストトラップ管）
Ⓗ N_2 Flow Meter（N_2流量計）
Ⓘ Pressure Gauge（O_2圧力計）
Ⓙ O_2 Flow Meter（燃焼用O_2流量計）

図－1　赤　外　線　測　定　装　置　の　名　称

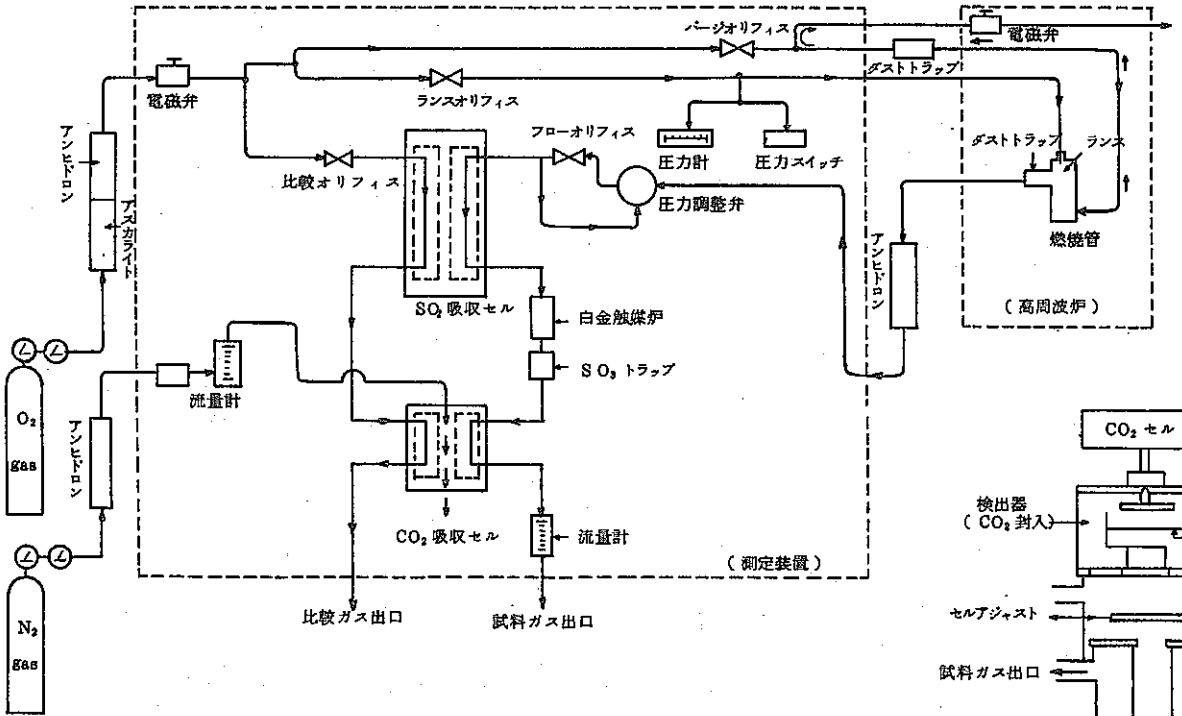


① ダストトラップ
② スクリーンガード
③ グリッド電流計
④ FILAMENT釦（電源スイッチ）
⑤ HIGHVOLTAGE 釦（発振スイッチ）
⑥ プレート電流計
⑦ 挿入ハンドル
⑧ 試料セットリレー（パージリレー）
⑨ 冷却ファン
⑩ 冷却ファン電源ソケット
⑪ インターロック
⑫ サーキットブレーカー
⑬ ISOLATIONソケット
⑭ 加熱コイル
⑮ ルツボ
⑯ 燃焼管
⑰ ランス用毛細管

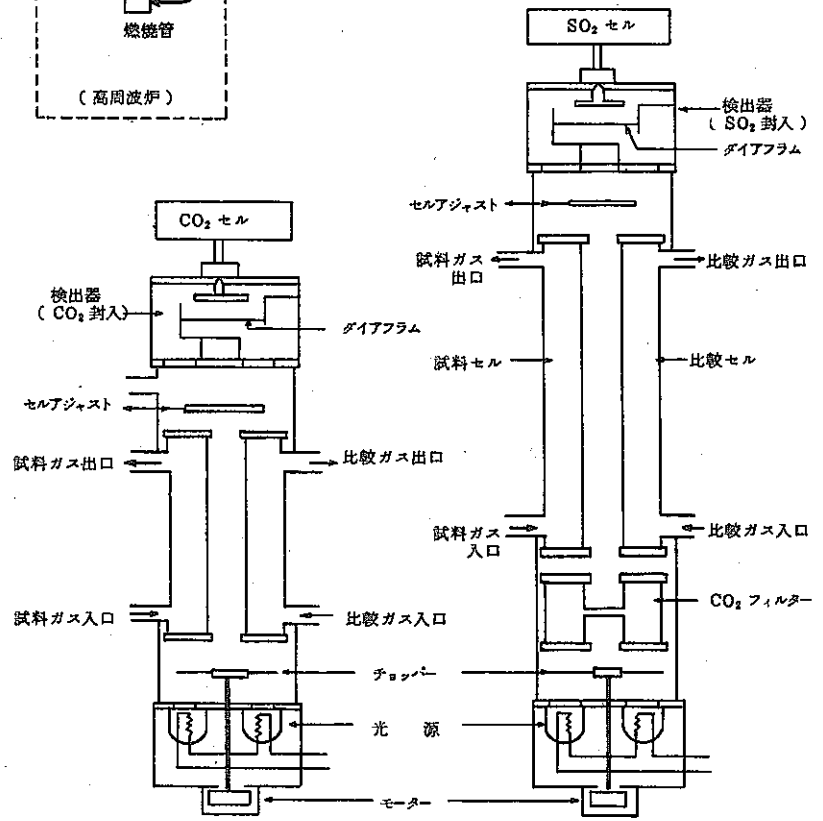


Ⓐ ランス用酸素入口
Ⓑ 燃焼ガス出口
Ⓒ パージ　補助酸素出入口

図－2　高　周　波　加　熱　炉



図－3　ガ　ス　系　路　図



図－4　赤外線吸収セルの内部構造

N841-76-24

2 けい素（Si）

2－1 モリブデン青吸光光度法 （動燃）

1. 要 旨

試料を塩酸と過酸化水素で溶解し，モリブデン酸アンモニウムを加え加熱し，けい素をけいモリブデン酸とし，ふっ化水素酸を加えて，りん，ひ素，鉄などの影響をのぞいたのち，硫酸第一鉄アンモニウムを加えて，けいモリブデン酸を還元し，生じたモリブデン青を測定する。

2. 適用範囲

本法は鋼中のけい素含有率1％未満の試料に適用する。

3. 試薬および器具

1） 塩酸

2） 過酸化水素（３０％）

3） モリブデン酸アンモニウム溶液（１４％）：モリブデン酸アンモニウム〔$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$〕１４９ｇを温水を用いて溶解し，冷却後水で１０００ｍℓにうすめて調整し，使用のつど沈殿物をこしわけ，ろ液を使用する。

4） ふっ化水素酸：ふっ化水素酸（４０％）１３０ｍℓを水で１０００ｍℓにうすめ，ポリエチレン容器に入れて保存する。

5） 硫酸第一鉄アンモニウム溶液：硫酸第一鉄アンモニウム３００ｇを水５００ｍℓに溶解し，硫酸（1＋1）２００ｍℓを加え，水で１０００ｍℓにうすめる。

6） 標準けい素溶液：あらかじめ１０００℃で強熱し，デシケーター中で放冷した純粋な二酸化けい素0.4２８ｇを白金るつぼにはかりとり，無水炭酸ナトリウム2.５ｇを混和して融解する。冷却後温水１００ｍℓを入れた白金ざらまたはポリエチレンビーカー中に浸して融成物を抽出溶解したのち，白金るつぼを水洗してとり出す。冷却後，少量のろ紙パルプを入れたろ紙（５種Ｂ）を用いてろ過し，炭酸ナトリウム溶液（１％）で洗浄する。ろ液と洗液は１０００ｍℓのメスフラスコに移し入れ，水で標線までうすめて0.2ｍｇ／ｍℓの原液とし，ポリエチレン容器に入れて保存する。この溶液は使用のつど重量法でけい素含有率を決め，水でうすめて５μｇSi／ｍℓの溶液を調整する。

7） 分光光度計　　１０ｍｍ石英セル

4. 操　作

手順および操作	備　考
1. 試料はかりとり	1) 試料はかりとり量
1) 試料を石英ビーカー（200mℓ）にはかりとる。	けい素含有率(%) / 試料はかりとり量(g) 0.1%未満 / 0.5 0.1～1.0% / 0.1 空試験を並行して行う。
2. 分　解	
2) 塩酸15mℓ と過酸化水素水（30%）10mℓを除々に加え，砂浴上の低温部に約30秒間のせ分解する。	2) 塩酸の使用量は，モリブデン酸アンモニウム溶液を加える時の酸濃度が0.6～0.9Nとなるよう15mℓとする必要がある。
3) 水約40mℓを加え砂浴上で約3分間加熱し完全に分解し，流水中に浸して冷却する。	3) 溶解後，炭化物などの不溶解残分がある場合は，No.5 B ろ紙でろ過したあとで冷却する。
3. 分　液	
4) 溶液を250mℓメスフラスコに移し入れ標線まで水を加える。	
5) 50mℓを正しく分取し，100mℓメスフラスコに入れる。	
4. 呈　色	
6) モリブデン酸アンモニウム溶液10mℓを加え，少量の水をふきつけて，フラスコ内壁についているモリブデン酸アンモニウムを洗い落して，沸とう水浴中に30秒間浸し，ただちに流水中に浸して液温を約30℃とする。	
7) ふっ化水素酸20mℓを加えかるく振りまぜ，30秒以内に硫酸第一鉄アンモニウム溶液5mℓ を加えてふりまぜ，水を標線まで加えてよくふりまぜる。	7) ふっ化水素酸を加えるとリンモリブデン酸およびひ素モリブデン酸はただちに分解するが，けいモリブデン酸は徐々に分解するので30秒以内に硫酸第一鉄アンモニウム溶液を加えて，けいモリブデン酸をモリブデン青まで還元しておく必要がある。
5. 測　定	

手順および操作	備　　考
8）約1分後に10㎜石英セルにとり空試験値を対照に波長810nmでの吸光度を測定する。 6. 計　　算 9）あらかじめ作成してある検量線よりけい素量を求め，次式によって計算する。 けい素含有率（%）$= \frac{A}{W} \times 100$ A：けい素検出量（g） W：試料はかりとり量（g）	

5. 検量線の作り方

純鉄（けい素のなるべく少ないもの）0.100g に標準けい素溶液（5μgSi／mℓ）0～20mℓ（0～0.10%Si に相当）を加え，以下操作手順2）以降に従って吸光度を測定し，けい素量と吸光度の関係線を作成して検量線とする。ただし純鉄中のけい素量は，空試験値として補正する必要がある。

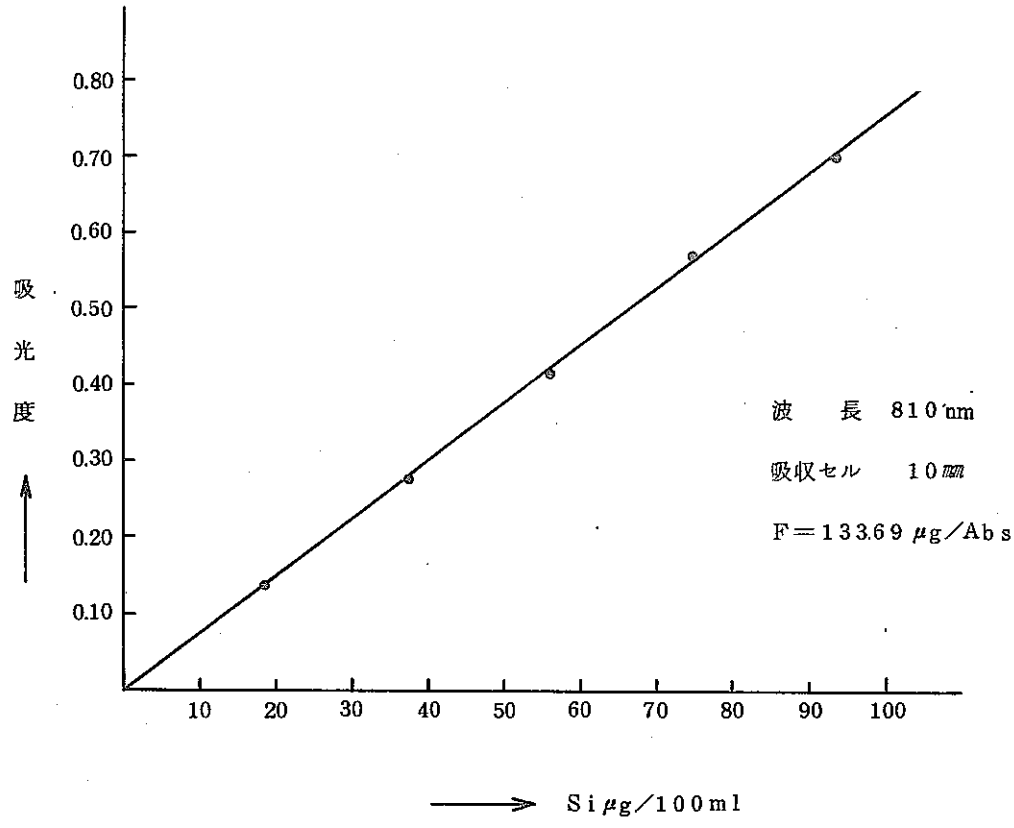
6. 解　　説

(1) 本法はJIS G 1212－1969 鉄および鋼中のけい素定量法 5.モリブデン青吸光光度法，備考1を参考にして作成した。

(2) 本法では可溶のけい素のみが定量され，鉄鋼中に介在物（SiO_2 など）として存在するけい素は定量されない。したがって介在物けい素含有率の多い試料では，重量法分析値に比べてやや低値をあたえる。しかし，本法の適用範囲であるけい素含有率0.1%未満の試料では，ほとんどその差はない。

(3) けいモリブデン酸の還元剤には，塩化第一すず，（1.2.4）Pアミノナフトールスルホン酸，第一鉄などが用いられているが，鉄共存量が多い場合には，けいモリブデン酸を還元するのに第一鉄が適当であったので，これが採用された。

(4) 検量線の一例を次図に示す。


0.80
0.70
0.60
0.50
0.40
0.30
0.20
0.10
吸光度
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
Siμg／100ml
波　長　810nm
吸収セル　10㎜
F＝133.69 μg／Abs

N841-76-24

2－2　二酸化けい素重量法　（動燃・神鋼）

1. 要　　旨

試料を王水で分解し，過塩素酸を加え，加熱蒸発してけい素を不溶性二酸化けい素とし，こしわけた後強熱して恒量とし，つぎにふっ化水素酸を加えて二酸化けい素を蒸発揮散させ，その減量をはかる。

2. 適用範囲

本法はけい素含有率0.1％以上のけい素を含むステンレス鋼について適用する。

3. 試　　薬

1）塩酸（１＋１０）

2）王水（塩酸２，硝酸１）

3）過塩素酸（６０％）

4）ふっ化水素酸（４６％）

5）硫酸（１＋３）

4. 操　　作

手順及び操作	備　　考
1. 試料はかり取り	
1）試料１gを１mgのけたまではかり取りビーカー（３００mℓ）に移し入れる。	1）けい素予想含有率１％未満である場合は３gをはかりとる。試薬のみの空試験を並行して行う。標準試料を同時に分析し結果をチェックする。
2. 分　　解	
2）時計ざらでおおい，王水を加え，おだやかに加熱して分解する。	2）反応が急激であれば加熱する必要はない 試料はかり取り量：王水 １g：２０mℓ ３g：４０mℓ
3. 脱　　水	
3）過塩素酸２０mℓを加え，クロムが酸化されて赤色の重クロム酸となり，過塩素酸の蒸気がビーカー壁を伝わって逆流する程度に１５～２０分間加熱する。	
4. ろ　　過	
4）しばらく放冷した後，温水約120mℓ	4）ビーカー壁に付着したけい酸が残らない

手順及び操作	備　　考
を加え，かきまぜ塩類を溶解し，ただちにろ紙（５種Ｂ）でこしわけ，ビーカー壁に付着した二酸化けい素は，ゴム管付きガラス棒を用いてこすり落とし，ろ紙上に移す。	よう十分にこすり落とす。
5. 洗　　浄	
5）温水と温塩酸（1＋10）で交互に約5回ずつ，最後に温水で，ろ液に鉄イオンの反応がなくなるまで洗浄する。	5）洗浄には温酒石酸アンモニウム液を用いろ紙に付着した鉄塩の色が消えるまで約3～4回洗浄するようにしてもよい。酒石酸アンモニウム溶液は，酒石酸１５ｇを水５００ｍℓに溶解し，アンモニア水１5ｍℓを加え，水で１ℓにうすめて調製する。
6. 灰化及び秤量	
6）残さはろ紙とともに白金るつぼに移し乾燥後低温でろ紙を灰化した後，１１００℃～１２００℃で３０分以上強熱して恒量とし，デシケーター中で放冷して第１回の秤量をする。	6）直接高温で強熱すると炭化物が残留し，7）の操作でけい素の揮散が困難となり，またゲル状沈殿中の水分が急激に放散されけい酸がこれに供って飛散し，誤差の原因となる。
7. 二酸化けい素揮散及び秤量	
7）残さを硫酸（1＋3）で湿し，ふっ化水素酸３～５ｍℓを加え，注意して加熱し，二酸化けい素及び硫酸を揮散させた後，１１００℃～１２００℃で３０分以上強熱して恒量とし，デシケーター中で放冷して第２回の秤量をする。	7）ふっ化水素酸はその1ｍℓにつき，強熱残さ量が0.04ｍｇをこえてはならない。
8. 計　　算	
8）けい素の含有率をつぎの式によって算出する。 $けい素(\%) = \frac{(w_1 - w_2) \times 0.4675}{W} \times 100$ ここに w_1：第１回目に恒量とした不純二酸化	

手順及び操作	備　　考
けい素を含む白金るつぼの重量(g) w_2: 第2回目に恒量とした不純物を含む白金るつぼの重量(g) W：試料はかりとり量	

5. 解　　説

1) 本法はJISG1212に基いて作成した。

2－3 モリブデン青吸光光度法 （神鋼）

1. 要　　旨

試料を塩酸と過酸化水素水で分解し，この溶液の一定量にモリブデン酸アンモニウムを加えて加熱し，けい素をけいモリブデン酸とし，しゅう酸を加えて，りん，ひ素，鉄などの影響を除き，硫酸第一鉄アンモニウムを加えてけいモリブデン酸を還元し，生じたモリブデン青の吸光度を測定する。

2. 適用範囲

本法はけい素含有率1％未満のステンレス鋼及び鉄鋼の分析に使用できる。

3. 試　　薬

1) 塩酸

2) 過酸化水素水（30v／v％）

3) モリブデン酸アンモニウム溶液（10w／v％）

モリブデン酸アンモニウム〔$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$〕の細粉100gを温水で溶解し，冷却後水で1000mℓにうすめる。この溶液は使用のつど沈殿物をこしわけ，ろ液を使用する。

4) しゅう酸溶液（10w／v％）

しゅう酸（$H_2C_2O_4\cdot 2H_2O$）100gを温水で溶解し冷却後水で1000mℓにうすめる。

5) 硫酸第一鉄アンモニウム溶液（15w／v％）

硫酸第一鉄アンモニウム〔$FeSO_4(NH_4)_2SO_4\cdot 6H_2O$〕150gを水500mℓに溶解し，硫酸（1＋1）200mℓを加え，水で1000mℓにうすめる。

6) 標準けい素溶液（50μgSi／mℓ）

あらかじめ1000℃に強熱し，デシケーター中で放冷した二酸化けい素（純度99.95％

以上SiO_2）0.4280gを白金るつぼにはかりとり，無水炭酸ナトリウム2.5gを混和して融解する。冷却後，温水100$m\ell$を入れたポリエチレンビーカー中に浸して融成物を抽出溶解した後，白金るつぼを水洗してとり出す。冷却後少量のろ紙パルプを入れたろ紙（5種B）を用いてろ過し，炭酸ナトリウム溶液（1%）で洗浄する。ろ紙と洗液はメスフラスコ（1000$m\ell$）に移し入れ，水で標線までうすめ，0.2mgSi/$m\ell$の原液とし，ポリエチレン容器に入れて保存する。原液のけい素含有量は，使用のつど重量法でけい素含有率を決める。

この原液より，一定量を正確に分取し，塩酸で溶液のpHが7付近になるまで中和した後，水で正確に分取量の4倍にうすめ，50μgSi/$m\ell$の標準けい素溶液を調製する。

4. 操　作

手順及び操作	備　考
1. 試料はかり取り	
1）試料をビーカー（200$m\ell$）にはかり取る。	1）試料はかり取り量 けい素含有率（%）／はかりとり量（g） ＜0.1／0.5000 0.1～1／0.1000 空試験液として，けい素を含まない鉄を試料はかり量に応じてはかりとり，全操作を行い，結果を補正する。同時に標準試料を分析しチェックする。
2. 分　解	
2）塩酸20$m\ell$を加え，過酸化水素水10$m\ell$を注意しながら加えて熱板上の低温部で分解する。	2）過酸化水素水はけい素を含むものがあるので，できるだけ純良なものを使用する。水は蒸留水を用いる。 反応が急激であれば，加熱する必要はない。なお分解できない場合はさらに過酸化水素水を追加し，空試験にも同量追加する
3）水約20$m\ell$を加えて熱板上で一度煮沸した後，低温で煮沸しない程度に約3分間加熱し，流水中に浸して冷却する。	3）過剰の過酸化水素を完全に分解するために行う。
3. 分　液	
4）メスフラスコ（100$m\ell$）に洗い移し	4）試料溶解後炭化物などの不溶解残さがあ

手順及び操作	備　　考
水で標線までうすめてよく振り混ぜる。	る場合はろ紙（５種Ｂ）を用いてこしわけ少量の温水で洗浄し，ろ液及び洗液を合せて１００mℓにうすめる。
5）２本のメスフラスコ（１００mℓ）に一定量を正確に分取する。（一方は対照液とし，4.7）以降の操作を行う）	5）分取量 けい素含有率(%) ／ 分取量(mℓ) <0.1 ／ 20.0 0.1～1 ／ 10.0
4. 呈　色	
6）モリブデン酸アンモニウム溶液（１０w／v%）１５mℓを加えてふりまぜ５分間放置する。	6）この時の液温は２０～３０℃とする。放置時間は３～２０分までは一定の吸光度を示す。
7）しゅう酸溶液（１０w／v%）２５mℓを加えてふりまぜ，３０秒以内に硫酸第一鉄アンモニウム溶液５mℓを加えてふりまぜ，水で標線までうすめて，さらによくふりまぜる。	7）しゅう酸添加後３０秒以内に還元（硫酸第一鉄アンモニウム溶液添加による）しないと吸光度の低下を示す。
5. 測　定	
8）約１分後にこの溶液の１部を光度計の吸収セル（１０mm）にとり，対照液を対照に波長６６０nm，又は８１０nm付近における吸光度を測定する。	8）液温２０～３０℃で，放置時間は１分間でよい。また呈色後少なくとも1時間までは一定の吸光度を示す。 測定波長は次表に従う。 けい素含有率(%) ／ 波長（nm） <0.10 ／ 810 0.10～0.5 ／ 810 0.5～1.00 ／ 660
6. 計　算	
9）予め作成した検量線からけい素量を求め，次式に従って計算する。 けい素含有率(%)＝ $\frac{A}{W}$ ×１００ ここに　A：けい素検出量(γ) W：試料はかりとり量(γ)	

7. 検量線の作成

数個のビーカーに純鉄を試料はかりとり量に応じてはかりとり，塩酸２０ｍℓを加え，過酸化水素水１０ｍℓを注意しながら加えて，熱板上の低温部で分解する。この時反応が急激であれば加温する必要はない。水約２０ｍℓを加えて熱板上で一度煮沸した後，低温で煮沸しない程度に約３分間加熱して過剰の過酸化水素を完全に分解した後，流水中に浸して冷却し，１００ｍℓのメスフラスコに洗い移す。標準けい素溶液（５０μg／ｍℓ）を次表に従って段階的に加え，水で標線までうすめてよくふりまぜた後，3.5）以降の操作を行って吸光度とけい素量との関係線を作成し検量線とする。

定量範囲(%)	純鉄はかりとり量(g)	標準けい素溶液添加量（mℓ）	分取量（mℓ）	測定波長(nm)
＜0.1	0.5000	0～8	20	810
0.10～0.5	0.1000	0～12	10	810
0.50～1.00	0.1000	0～24	10	660

8. 解　　説

1）本法は鉄共研鉄鋼分析部会化学分析分科会提出資料CA－1069，CA－1068（川崎製鉄㈱技研）に基いて作成した。

2）本法では使用する試薬，水中に含まれるけい素が誤差の原因となるので，なるべくけい素含有量の低いものを使用し，また調製した試薬類はガラス壁からのけい素の溶出を避けるため，ポリエチレン製容器に貯蔵するとよい。

3）モリブデン酸アンモニウム添加時の液温は２０～３０℃の範囲に保持する必要があり，この場合，モリブデン酸アンモニウム溶液添加後の放置時間は５～２０分間は一定の値が得られ，この液温以外の場合は不完全発色となるから注意を要する。

4）呈色時および呈色後の液温については，２０～３０℃では６０分間一定値が得られる。

5）しゅう酸添加後硫酸第一鉄アンモニウム添加までの時間は３０秒以上であればりんやひ素などのモリブデン酸錯体だけでなく，けいモリブデン酸も分解するので３０秒以内に還元することが必要である。

6）本法では対照液として，モリブデン酸アンモニウム溶液を添加しない溶液を用いて有色イオンによる妨害を除いているが，この必要がない場合は水を対照として吸光度を測定するとよい。

呈色液中，Ｐ，As は１ｍgまで共存しても影響はなく，また，８１０nmではNi，Crは３０ｍg，Co　20ｍg，Ti，Vは1ｍg，まで呈色液中に共存しても影響はなく，６６０nmでは呈色液中にNi，Cr，Coは3ｍg，Ti 0.6ｍg，V，0.3ｍgまで共存しても影響はない。

7) ガラス器具からの汚染のおそれを避けるため，きずのあるビーカーなどの使用は避ける。できればテフロン製を使用することが望ましい。

8) モリブドけい酸（けいモリブデン酸）には2つの化学種（α，β）があることが知られているが，pHの変化によりそれらの割合が変化する。このα型とβ型は基本的には同一構造を持っていると考えられている。モリブドけい酸はプロトンおよびモリブデン酸イオンと相互に作用し，電荷移動錯体または，モリブドけい酸とモリブデン酸イオンで形成される錯体により溶液の吸収曲線の変化を説明している文献もある。

$$nMoO_4^{2-} + mH^+ \rightleftharpoons Mo_nO_{(4n-\frac{m}{2})}^{(2n-m)-} + \frac{m}{2}H_2O$$

$$Mo_nO_{(4n-\frac{m}{2})}^{(2n-m)-} + \text{molyhdosilicicacid} \rightleftharpoons \text{complex}$$

モリブドけい酸を還元すると青色となるが，これはMo(V)とMo(VI)とが共存するための干渉色によるとされているが，モリブドけい酸の構造が解明されていないのと同様に確かなものではない。

9) 検量線及び吸収曲線の1例を示す。

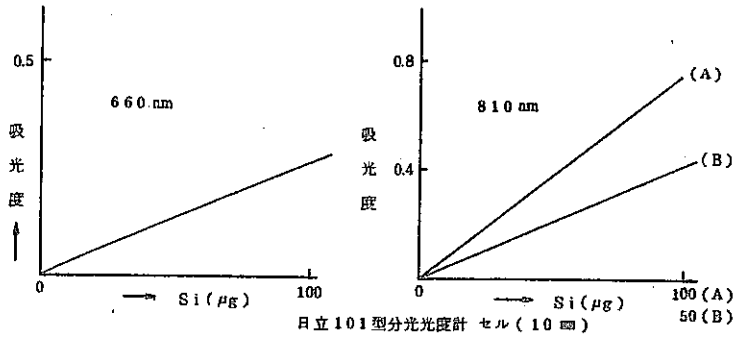


図1　検量線の1例

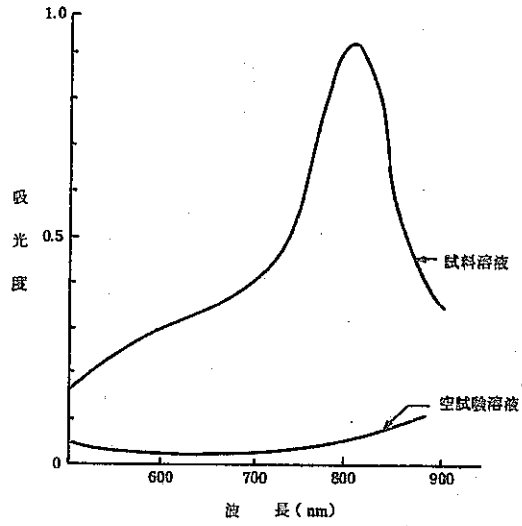


図2　吸収曲線の1例

2－4　モリブデン青吸光光度法（住金）

1. 要　　旨

試料を塩酸と過酸化水素水で分解し，一定量を分取しモリブデン酸アンモンを加え，けい素をけいモリブデン酸とし，しゅう酸を加えてりん，ひ素・鉄などの影響を除いたのち硫酸第一鉄アンモニウムを加えけいモリブデン酸を還元して生じたモリブデン青の吸光度を測定する。

2. 適用範囲

本法は，鋼中のけい素含有率0.００１％以上１％未満の試料に適用する。

3. 試薬及び装置

1）塩酸

2）混酸〔硝酸（１＋１）２＋塩酸（１＋１）１〕（備考で用いる。）

3）過酸化水素水（３０％）（純良なものを用いる。）

4）純鉄（けい素含有率0.０００１％以下のものを用いる。）

5）モリブデン酸アンモニウム溶液（１０w／v％）

モリブデン酸アンモニウム〔$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$〕１００ｇを温水を用いて溶解し，冷却後１ℓにうすめる。この溶液は使用の都度沈殿物をろ別する。

6）しゅう酸（１０w／v％）

しゅう酸（$H_2C_2O_4\cdot 2H_2O$）１００ｇを温水で溶解し，冷却後水で１ℓにうすめる。

7）硫酸第一鉄アンモニウム溶液（１５w／v％）

硫酸第一鉄アンモニウム〔$FeSO_4(NH_4)_2SO_4\cdot 6H_2O$〕１５０ｇを水５００mℓ及び硫酸（１＋１）２００mℓを加えて溶解し，冷却後水で１ℓにうすめる。

8）標準けい素溶液（５０μｇSi／mℓ）

二酸化けい素（SiO_2，純度99.95％以上）をあらかじめ１０００℃で強熱し，デシケーター中で放冷したもの0.4280ｇを白金るつぼにはかりとり，無水炭酸ナトリウム2.5ｇを加えてよく混合し，融解する。冷却後温水１００mℓを入れた白金ざら又はポリエチレン製ビーカー中に浸して融成物を抽出溶解したのち，白金るつぼを水で洗って取り出す。冷却後少量のろ紙パルプを入れたろ紙（５種Ｂ）を用いてろ過し，炭酸ナトリウム溶液（１w／v％）で洗浄する。

ろ洗液はメスフラスコ（容量１０００mℓ）に移し入れ水で標線までうすめてよく振り混ぜ，ポリエチレン製びんに保存し標準原液とする。原液のけい素含有量は使用の都度重量法により決定する。この原液の一定量を正確に分取し，塩酸でｐＨが７付近まで中和したのち，水で正確に分取量の４倍にうすめて標準溶液とする。

9) ビーカー（容量200mℓ）

10) メスフラスコ（容量100mℓ）

11) 光度計

4. 操　作

手順および操作	備　考
1. 試料はかりとり	
1) 試料をビーカー（容量200mℓ）にはかりとる。	1) 試料はかりとり量 けい素含有率(%) / 試料はかりとり量(g) 0.1%未満 / 0.500 0.1%以上 1.0%未満 / 0.100 標準試料を同時に行ない定量値をチェックする。 試薬のみの空試験値を並行して実施する
2. 分　解	
2) 塩酸20mℓと過酸化水素水（30%）10mℓを徐々に加えたのち，熱板上の低温部で分解する。	2) 過酸化水素水を加えるとき反応が急激に起るので注意が必要である。 混酸を用いて分解してもよい。混酸20mℓを加え熱板上の低温部で加熱分解し，引続きしばらく加熱して酸化窒素を除去する。
3) 水約20mℓを加えて熱板上で一度煮沸し，低温で煮沸しない程度に約3分間加熱して過剰の過酸化水素を分解し，流水中で冷却する。	
3. ろ過洗浄	
4) メスフラスコ（容量100mℓ）にろ紙（5種B）を用いてろ過し，温水で塩化第二鉄イオンの黄色が消えるまで洗浄し冷却後水で標線までうすめてよく振り混ぜる。	4) 試料分解後，炭化物などの不溶解残さが認められない場合は，ろ過を省略してもよい。
4. 分　取	
5) メスフラスコ（容量100mℓ）にけい	5) 分取量は次のごとく行なう。

手順および操作	備　　考
素含有率に応じて正確に分取する。	

けい素含有率（％）	分取量（mℓ）
0.1％未満	20.0
0.1％以上1.0％未満	10.0

5. けいモリブデン酸生成

6）モリブデン酸アンモニウム溶液（10w／v％）の一定量を加えて振り混ぜ5分間放置する。

6）モリブデン酸アンモニウム溶液添加量

けい素含有率（％）	添加量（mℓ）
0.1％未満	15
0.1％以上1.0％未満	10

モリブデン酸アンモニウム添加時の液温は，15～35℃に保持する必要がある。液温が50℃を越えると放置時間と共に呈色時の吸光度の低下を導く。

メスフラスコ内壁に付着したモリブデン酸アンモニウムは少量の水で洗い落す。混酸を用いて試料を分解した場合は，モリブデン酸アンモニウム溶液を加えたのち，8分間放置する。

6. 呈　　色

7）しゅう酸溶液（10w／v％）の一定量を加えてよく振り混ぜ，30秒以内に硫酸第一鉄アンモニウム溶液（15w／v％）5mℓを加えて振り混ぜたのち水で標線までうすめてよく振り混ぜる。

7）しゆう酸溶液添加量

けい素含有率（％）	添加量（mℓ）
0.1％未満	25
0.1％以上1.0％未満	15

しゅう酸溶液を加えるとりんモリブデン酸は，直ちに分解する。またけいモリブデン酸も徐々に分解するので30秒以内に硫酸第一鉄アンモニウム溶液を加えて，けいモリブデン酸をモリブデン青まで還元する必要がある。硫酸第一鉄アンモニウムを加えてから，約1分後にモリブデン青の吸光度

手順および操作	備　　考
	は一定となり，少なくとも６０分間は安定である。
7. 測　　定	
8）約１分後に溶液の一部を２０㎜吸収セルにとり，波長８１０nm付近の吸光度を測定する。	8）吸光度測定に１０㎜の吸収セルを使用する場合は，呈色液中のけい素含有量が５０～１００μgSi／mℓのときで，６６０nm付近の吸光度を測定する。 最大吸収波長は８１０nm付近にある。
8. 計　　算	
9）あらかじめ作成してある検量線を用いてけい素含有量を求め，次の式からけい素含有率を算出する。 $けい素(\%) = \frac{A}{W \times R} \times 100$ ここにA：試料溶液のけい素含有量(g) W：試料はかりとり量(g) R：試料溶液の分取化	

5. 検量線の作成

けい素含有率既知の標準試料（分析試料と組成が類似したもの）を用いて，手順および操作に従って吸光度と含有率との関係線を作成するかまたは，純鉄0.5g，0.1gをビーカー（容量２００mℓ）にそれぞれ６ケはかりとり，手順および操作２に従って操作を行なったのち，標準けい素溶液（５０μgSi／mℓ）を純鉄0.5gをはかりとったものには0～120mℓ，0.1gをはかりとったものには0～240mℓを段階的に加えたのち，メスフラスコ（容量１００mℓ）に移し入れ標線まで水でうすめてよく振り混ぜる。以下手順および操作4.以降に従って操作を行い，吸光度とけい素含有量との関係線を作成して検量線とする。

6. 解　　説

(1) 本法は，鉄共研鉄鋼分析部会化学分析分科会においてかなりの共同実験が行なわれた方法で，現行のＪＩＳ比色法と比べて優劣はつけにくいが，ひ素，りん等のマスキングにしゅう酸を用いている関係からふっ化水素酸を用いるＪＩＳ法より，環境面あるいはガラス器具等の腐蝕等有利な点があり今後ＪＩＳ法として採用される方法であると考え

られる。

(2) 呈色時の酸濃度，鉄量，モリブデン酸アンモニウム濃度，しゅ酸濃度，および硫酸第一鉄アンモニウム濃度等に相関関係があるので，分取量，酸濃度および試薬添加量については注意する必要がある。

(3) モリブデン酸アンモニウム溶液添加後の放置時間については，分取量１０ｍℓで１分以上，２０ｍℓで３分以上放置することにより安定した吸光度が得られるが，安全を見込んで５分間放置することにした。

(4) モリブデン青呈色後の安定性については，分取量１０，２０ｍℓともけいモリブデン酸還元直後から呈色は６０分間は安定した吸光度が得られ，放置時間は１分でよい。

(5) 共存元素については，呈色液中にりん0.６ｍｇ，チタン，ひ素１ｍｇ，ニッケル，クロム，コバルト６ｍｇ，バナジウム0.６ｍｇまでの共存は影響しない。

(6) 本法における検量線の一例を図１に示す。

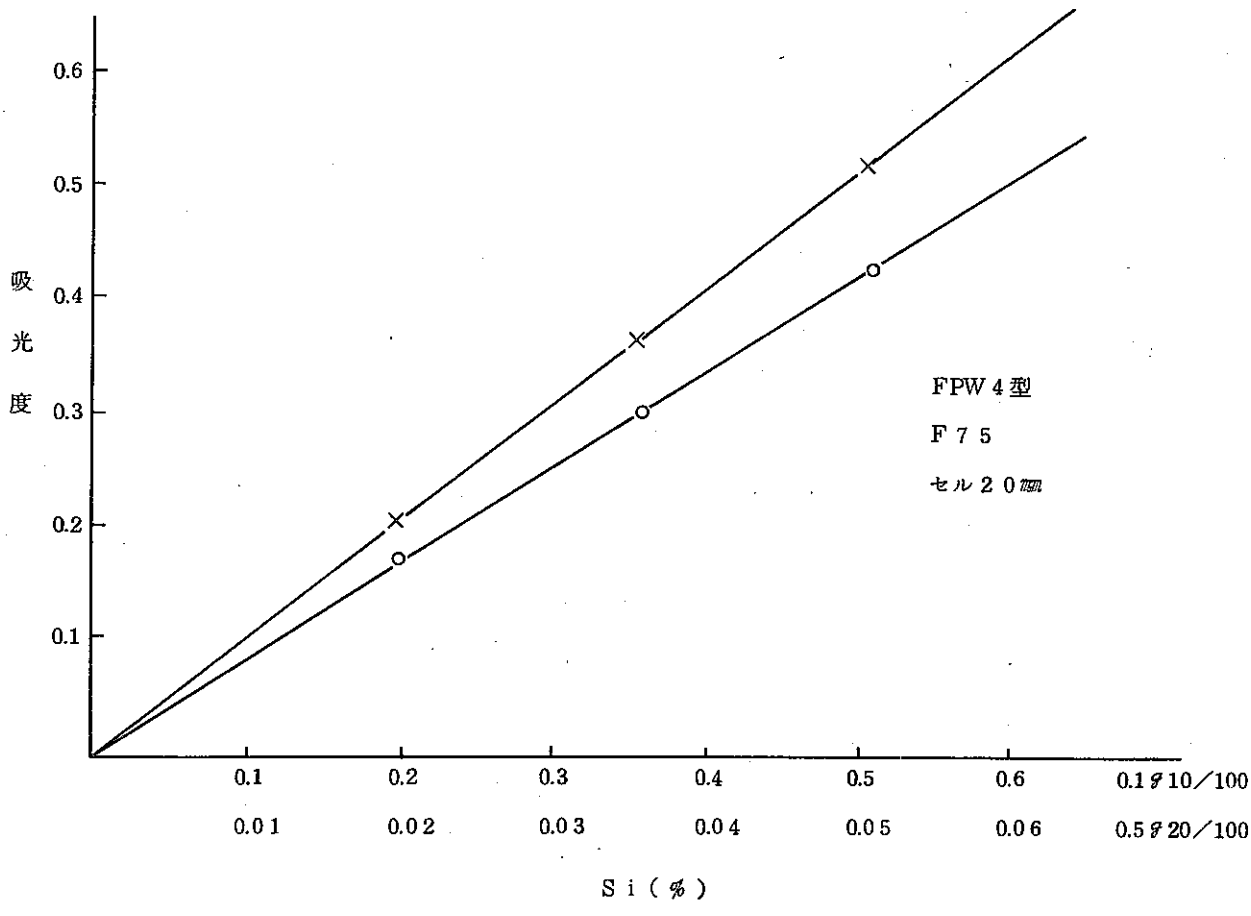


図１　検量線の一例

2－5　二酸化けい素重量法（住金）

1. 要　　旨

試料を硝酸で分解し，過塩素酸を加え加熱蒸発してけい素を不溶性二酸化けい素とし，ろ別したのち，強熱して恒量とする。次にふっ化水素酸を加えて二酸化けい素を蒸発揮散させ，その減量からけい素を定量する。

2. 適用範囲

本法は，鋼中のけい素含有率0.１０％以上の試料に適用する。

3. 試薬および装置

1）塩酸（１＋１，１＋１０）
2）硝酸（１＋１）
3）硫酸（１＋３）
4）過塩素酸
5）ふっ化水素酸（４６％）
6）ビーカー（容量３００～５００mℓ）
7）漏斗
8）ゴム管付ガラス棒
9）白金るつぼ
10）白金トングス
11）デシケーター

4. 操　　作

手順および操作	備　　考
1. 試料はかりとり 1）試料をビーカー（容量４００mℓ）にはかりとる。	1）試料はかりとり量 けい素含有率（％）／試　料（g） 0.５未満／3,０００ 0.５以上１未満／2,０００ １以上／1,０００ 試薬だけの空試験を並行して実施する。 標準試料を同時に定量して分析値をチェックする。
2. 分　　解 2）硝酸（１＋１）を徐々に加えて，静か	2）硝酸添加量

手順および操作	備　　考
に加熱分解する。	

試料はかりとり量(g)	硝酸（1+1）添加量(mℓ)
1～2	20
3	30

高けい素の試料では，塩酸（1＋1）20mℓを加えて静かに加熱分解し，注意して硝酸（1＋1）10mℓ を加えて鉄などを酸化し，次に過塩素酸20mℓを加える。

硝酸（1＋1）に溶解しにくい試料は，王水20mℓを加えて加熱分解したのち，過塩素酸を加える。

3） 過塩素酸を試料はかりとり量に応じて添加する。

3） 過塩素酸添加量

試料はかりとり量(g)	過塩素酸添加量（mℓ）
1	20
2	30
3	40

3. 脱　　水

4） 加熱濃縮して蒸発した過塩素酸の蒸気がビーカー内壁に伝わって逆流する程度に，15～20分間加熱する。

4） 過塩素酸による脱水は充分に行なわないと低値を示す原因となる。モリブデンおよびチタン（5％以上）の含有率が高い場合は，過塩素酸発生時に沈殿が折出して完全に脱水出来ないので，過塩素酸の代りに，硫酸を用いる。この場合硫酸（1＋1）添加量は，試料1gにつき8mℓとし，硫酸白煙発生時間は2～3分間とする。なお突沸の恐れがあるときは，混酸（塩酸2＋硫酸4＋水4）を試料1gに付き10mℓを加えて処理するとよい。

4. 塩類溶解

5） 放冷後温水約120mℓを加え，よく振り混ぜて塩類を完全に溶解する。

5） 硫酸で白煙発生処理した場合は，温湯約50mℓおよび塩酸（1＋1）約10mℓをビーカー壁を洗浄しながら加えたのち，静

手順および操作	備　　考
	かに加熱して塩類を溶解する。クロムを含む試料では塩類溶解後，過酸化水素水または亜硫酸ナトリウム飽和溶液をクロム$^{6+}$の黄色が消失するまで加え，クロム$^{3+}$に還元する。（クロム$^{6+}$はろ紙に吸着され易いがクロム$^{3+}$は吸差されにくい。）
5. ろ　過	
6）ろ紙（５種Ｂ，１１cm）に少量のろ紙パルプを加えてろ過する。	6）溶解後は出来るだけ迅速にろ過しないとけい酸が溶解する恐れがある。
6. 洗　浄	
7）温水でビーカーを洗い，ビーカー壁に付着した沈殿物は，ゴム管付ガラス棒でこすり落し，温水でろ紙上に移す。	7）二酸化けい素の洗浄には，温水の代りに温酒石酸アンモニウム溶液を用いてもよいこの溶液は酒石酸１５gを温水５００mℓに溶解し，アンモニア水１５mℓを加え，アンモニア臭がなくなる迄煮沸したのち１ℓにうすめて調製する。
8）ろ紙は温塩酸（1＋10）で約５回，次に温水で鉄イオンがなくなる迄洗浄する	8）ろ紙に黄色が残っている間は，鉄イオンが残存しているのでその色がなくなるまで充分に洗浄する。なお過塩素酸が残っていると手順および操作7）で爆発の恐れがあるので，特に注意する必要がある。 ビーカー壁にけい酸が残っていないかを必ず確める。
7. 灰化強熱	
9）残さはろ紙と共に白金るつぼに移し，乾燥したのち加熱して灰化する。 10）１１００℃～１２００℃で３０分間以上強熱する。	9）試料にアルミニウム，チタン，タングステン，ニオブ及びタンタルなどを含まず，しかも強熱残さが純白である場合には，白金るつぼの代りに磁製るつぼを用い手順および操作9）のふっ化水素処理以降を省略してもよい。
8. ひょう量	
11）デシケーター中で室温まで冷却したの	

手順および操作	備　　考
ち，ひょう量する。(A)	
9. ふっ化水素酸処理	
12) 残さを硫酸（1＋3）で湿し，ふっ化水素酸3～5mℓを加え注意して静かに加熱し，二酸化けい素及び硫酸を揮散させる	12) ふっ化水素酸は，その1mℓにつき強熱残さが0.04mg以下のものを使用する。 硫酸揮散の際，残さの多い試料では，硫酸塩が飛散することがあるので，徐々に温度を高めて硫酸を完全に揮散させる必要がある。
10. 強　　熱	
13) 1100℃～1200℃で30分以上強熱する。	13) タングステンを含む試料では，強熱するとタングステン酸が揮散して誤差を生ずるので，ふっ化水素酸処理後の残さの強熱温度は約800℃とする。
11. ひょう量	
14) デシケータ中で室温まで冷却したのち，ひょう量する。(B)	
12. 計　　算	
15) けい素含有率を次の式によって算出する。 $\text{けい素}(\%) = \frac{(A-B)\times 0.4674}{W}\times 100$ ここにA：第1回目のひょう量(g) B：第2回目のひょう量(g) W：試料はかりとり量(g)	15) 空試験値を補正する。

5. 解　　説

(1) 本法は，鉄及び鋼のけい素定量方法JISG1212－1969 を参考にして作成したものである。

(2) 本法の原理は，試料を鉱酸に溶解してけい酸（大部分はオルトけい酸・H_4SiO_4）としたのち，過塩素酸により脱水してメタけい酸（H_2SiO_3）として折出させ，沈殿物として分離するものである。即ち試料を酸で分解の際，中間生成物としてSiH_4，$SiCl_4$ $SiHCl_3$ 等を生じ，

$FeSi + 6HCl = SiCl_4 + 3H_2$

$FeSi + 5HCl = FeCl_2 + SiHCl_3 + 2H_2$

$FeSl + Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + SiH_4$

これらは生成と同時に，直ちに水と反応してけい酸を生成するものと推定される。

$SiCl_4 + nH_2O = SiO_2 \cdot nH_2O + 4HCl$

$SiHCl_4 + nH_2O = SiO_2 \cdot nH_2O + 2HCl + H_2$

$SiH_4 + nH_2O = SiO_2 \cdot nH_2O + 4H_2$

生成したけい酸の組成式は明らかでないが，次のように推定される。

オルトけい酸：$H_4SiO_4 = SiO_2 \cdot 2H_2O = Si(OH)_4$ 可溶性けい酸

メタけい酸　：$H_4SiO_4 \rightarrow H_2O = H_2SiO_3$ 膠質けい酸

(3) しゃく熱灰化して得られた残さを，ふっ化水素酸で処理する。

$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$

少量の硫酸を添加して処理する。これは水分を脱水し，反応を促進させ，ふっ化水素酸が二酸化けい素またはその無水物として作用して $SiO_2 + 6HF = H_2SiF_6 + H_2O$ けいふっ化水素酸を生成し，これは過剰のふっ化水素酸と共に揮散するが一部分は次のような加水分解により $H_2SiF_6 + 3H_2O = H_2SiO_3 + 6HF$ のちに少量の二酸化けい素が残留する。この加水分解を防止するためにも硫酸の少過剰の添加が必要である。また他の不純物（Fe_2O_3，Al_2O_3，TiO_2 など）を揮発し易いふっ化物を生成するが，硫酸の存在により硫酸塩として固定され，灼熱することにより酸化物となる。

(4) 脱水して得られた二酸化けい素は再び溶解するため，塩類溶解後速やかにろ別する必要がある。二酸化けい素の溶解度はｐＨおよび温度により変化する。

(5) 過塩素酸は二酸化けい素を純粋に脱水すると共に，他の共存元素（ニッケル，クロム）など）を可溶性塩とする目的に対し，極めて好適であるので非常に多く使用されている。一般の使用品は６０％程度のものであり，室内保管でも安全である。高濃度のものは冷暗所に保管し，棚など高所には置かないことが大切である，特に強力な酸化剤であるから有機物，硫黄酸化物と烈しく反応し，特に高温においては爆発的に作用するため取扱いには充分注意する必要がある。従って過塩素酸を使用するドラフトチャンバーは過塩酸塩類，有機物，硫黄の塩類等の付着物を防くため定期的に水洗し爆発事故を未然に防止するよう心掛るべきである。

(6) 沈殿物の灼熱は，銑鉄中の黒鉛炭素およびろ紙に水分が付着したものなどを直接高温で灼熱すると，燃焼し難い黒鉛の同素体や，けい素の炭化物などの未燃焼炭素分が残留し，二酸化けい素に吸着，着色することが多く，純白色になりいにくまた同様に白金るつぼを急に加熱すると，縮少していたゲル状沈殿中の水分が急激に放散され，この際二

酸化けい素が粉末状となり一部揮散するなど誤差の要因となるため，白金るつぼに沈殿物及びろ紙を入れたのち徐々に加熱乾燥し，ろ紙を灰化したのち強熱させる必要がある。

N841-76-24

3 マンガン (Mn)

3－1 過よう素酸ナトリウム酸化過マンガン酸吸光光度法（動燃）

1. 要　旨

試料を混酸で分解して，過よう素酸ナトリウムを加え煮沸し，マンガンを過マンガン酸に酸化し，冷却後尿素を加えて一定量にうすめる。この溶液の一部を吸収セルにとり波長530nmでの吸光度を測定する。つぎに残りの溶液に亜硝酸ナトリウムを加えて過マンガン酸の赤紫色を消し，ふたたび前と同じ条件で吸光度をはかり，その差を求めてマンガンを定量する。

2. 適用範囲

この方法はマンガン含有率0.1～2％の試料に適用する。

3. 試薬および装置

1) 混酸A（塩酸1，硝酸1，水1）

2) 混酸B：水300mℓにかきまぜながら硫酸60mℓ，つぎにリン酸70mℓを加え，冷却して水で600mℓとする。

3) 亜硝酸ナトリウム溶液（10w／v％）

4) 過よう素酸ナトリウム溶液（5w／v％）

5) 尿素溶液（10w／v％）

6) 標準マンガン溶液：高純度金属マンガン（99.5％以上）0.1000gをビーカに正しくはかりとり，硝酸（1＋4）50mℓを加えて加熱分解し，冷却後，メスフラスコ（100mℓ）に移し，水で標線まで希釈する。この溶液1mℓはマンガン1.00mgを含む。

7) 分光光度計，10mmセル。

4. 操　作

手順および操作	備　考
1. 試料はかりとり 1) 試料をビーカー（300mℓ）にはかりとる。	1) 試料はマンガン含有率に応じ，つぎのようにはかりとる。 マンガン含有率(％) ／ 試料はかりとり量(g) 0.05未満 ／ 2.0 0.05～0.1 ／ 1.0

手順および方法	備　　考
	マンガン含有率(%) / 試料はかりとり量(g) 0.1～1.5 / 0.50 1.5～3.0 / 0.20 3.0以上 / 0.20（適宜に分取する）
2. 分　解	
2）混酸A20mℓを加え，時計ざらでおおい，静かに加熱して分解する。さらに混酸B30mℓを加えて静かに加熱し，硫酸白煙を発生させ，しばらく放冷する	2）クロムまたはタングステンを含み混酸で分解しにくい試料は硫酸（1＋5）20mℓおよびリン酸5mℓを加えて加熱し硫酸白煙を発生させて分解する。
3. 酸　化	
3）水80mℓでうすめ，過よう素酸ナトリウム溶液10mℓを加え，加熱煮沸し，呈色しはじめてから引き続き5分間煮沸したのち，冷水を加えて液量を約150mℓとし，流水を用いて冷却する。	
4. 定　容	
4）尿素溶液10mℓを加え，250mℓのメスフラスコに移し入れ，水を加えて正しく標線までうすめよくふりまぜる。	
5. 測　定	
5）この溶液の一部を光度計の吸収セル（10mm）にとり，波長530nmの吸光度を測定する。	
6）つぎに残っているメスフラスコの呈色液に亜硝酸ナトリウム溶液1～4滴を加えて過マンガン酸の赤紫色を消したのちこの一部を吸収セルにとり前と同じ条件で吸光度を測定し，得られた値を空試験値として最初の測定値から差し引く。	6）亜硝酸ナトリウム溶液1～4滴の添加による溶液の増量は無視する。このため添加する亜硝酸ナトリウム溶液は最少量にとどめる。
6. 計　算	
7）あらかじめ作成してある検量線からマ	

手順および操作	備　　考
ンガン含有量を求め次の式からマンガン含有率を算出する。 マンガン(%)＝ $\frac{A}{W} \times 100$ A：試料溶液のマンガン含有量(g) W：試料はかりとり量(g)	

5. 検量線の作成

標準マンガン溶液0.～3.00mgを段階的にビーカー（300mℓ)にとり，混酸B30mℓを加えて静かに加熱し，硫酸白煙を発生させ，しばらく放冷する。以下操作手順3）以降に従って吸光度を測定し，マンガン量と吸光度の関係線を作成して検量線とする。

6. 解　　説

1）本法はJISG1281－1973 ニッケルクロム鉄合金分析方法5.マンガン定量方法およびJIS G 1213－1969 鉄および鋼中のマンガン定量方法5.過よう素酸ナトリウム酸化過マンガン酸吸光光度法を参考にして作成した。

2）本法の原理は，適当な溶液に調製されたマンガン(Ⅲ)は硫酸とりん酸の存在で過剰の過よう素酸ナトリウムによりマンガン(Ⅶ)に酸化される。その反応式はつぎのとおりである。

$2Mn(NO_3)_2 + NaIO_4 + 3H_2O \rightarrow 2HMnO_4 + 5NaIO_3 + 4HNO_3$

このマンガン(Ⅶ)の吸光度を測定し，つぎに亜硝酸ナトリウムによってマンガン(Ⅱ)にし，これの吸光度を測定し，その差からマンガンを定量するのである。

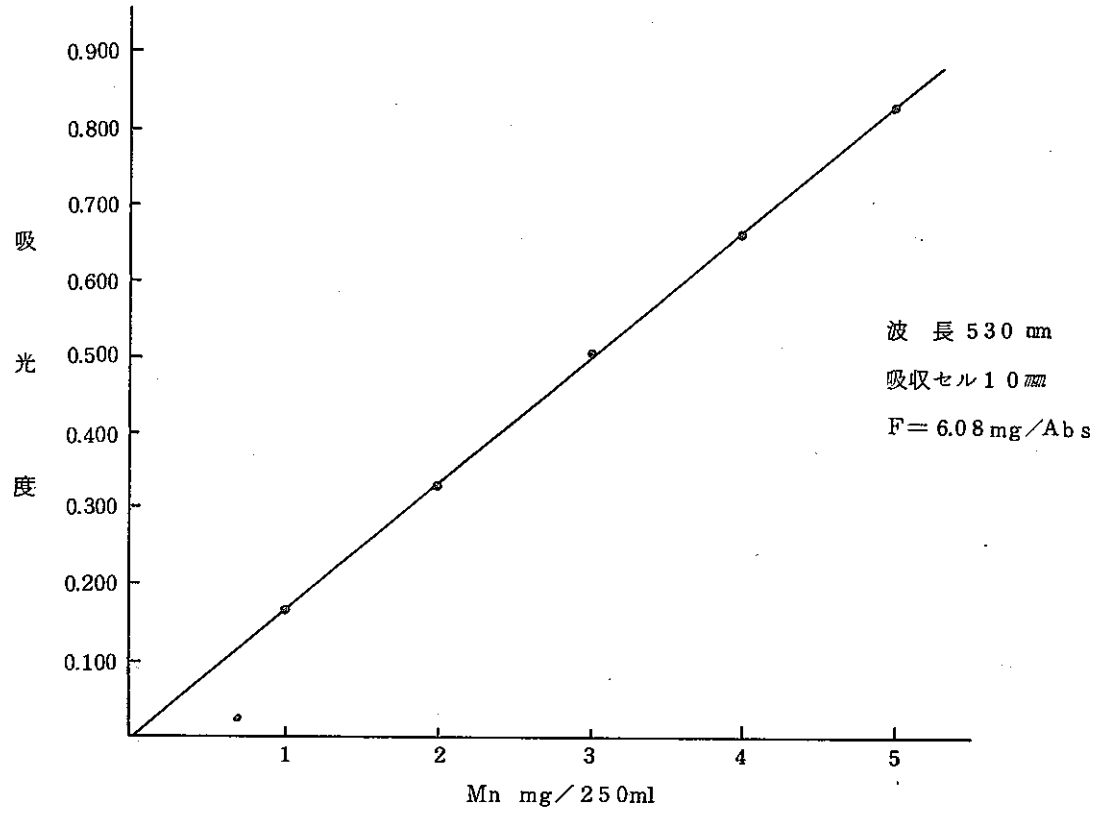
3）N.A.Clarkによれば，過よう素酸ナトリウムでの酸化時間の制限は比較的ゆるやかで生成した過マンガン酸は7ケ月も変化しないと報告されている。

4）マンガンが少量のときは過よう素酸法では完全に酸化するのに時間がかかるので過硫酸アンモニウム法がよいとされている。ただし過硫酸アンモニウムを使用した場合煮沸時間が長くなりすぎると，過マンガン酸が次第に分解を起こすので注意しなくてはならない。

5）リン酸濃度が1.2N以上になると過よう素酸ナトリウムによるマンガンの酸化は抑制される。また硫酸0.7N，リン酸0.6Nの場合硝酸は0.8Nまでは何の影響もあらわれない。

6）尿素溶液の添加は亜硝酸ナトリウムを加えて過マンガン酸を分解するとき，過剰の亜硝酸がクロム酸を還元して正の誤差を与える原因となるので，あらかじめ尿素を加えて過剰の亜硝酸を分解するようにした。（兼子，大内）

7） 検量線の一例を次図に示す。



3－2 過よう素酸ナトリウム酸化過マンガン酸吸光光度法（神鋼）

1. 要 旨

試料を塩酸および硝酸で分解し，過塩素酸を加えて白煙を発生させ，大部分のクロムを塩化クロミルとして揮散させた後，けい酸などをろ別する。硝酸銀を触媒として過よう素酸ナトリウムでマンガンを過マンガン酸に酸化し，波長535nm付近における吸光度を測定する。

2. 適用範囲

本法はマンガン含有率2％未満のステンレス鋼の試料に適用する。

3. 試 薬

1） 塩酸

2） 硝酸

3） 過塩素酸

4） 混酸（硝酸10＋硫酸6＋りん酸7＋水37） 水300mℓをかき混ぜながら，これに少しずつ硫酸60mℓ及びりん酸70mℓを加え，冷却後硝酸100mℓを加え，再び冷却して水で600mℓとする。

5) 尿素溶液（１０w／ｖ％）

6) 硝酸銀溶液（２w／ｖ％）

7) 過よう素酸ナトリウム溶液（５w／ｖ％）

8) 亜硝酸ナトリウム溶液（１０w／ｖ％）

9) 標準マンガン溶液〔N／１００過マンガン酸カリウム溶液，0.1099mgMn／mℓ〕 過マンガン酸カリウム0.３３９をフラスコ（２０００mℓ）にはかりとり，水１０５０mℓを加え，加熱して１～２時間静かに煮沸したのち，一夜暗所に放置する。上澄み液を乾燥したガラスろ過器（Ｇ４）でろ過し，ろ過器に付着した溶液は水洗することなく，あらかじめ蒸気洗浄（約３０分間）してあるかっ色びんに入れて暗所にたくわえる。この溶液の標定はつぎのように行う。

１５０～２００℃ で１～1.５時間乾燥し，硫酸デシケーター中で冷却したしゅう酸ナトリウム（容量分析用標準試薬）0.2～0.２５９を正しくはかりとり，水に溶解して２５０mℓのメスフラスコに移し，水で標線までうすめる。これから２５.０mℓを正しくビーカー（３００mℓ）に分取する。これに水２０mℓと硫酸１０mℓを加え，液温を２５～３０℃とし，ゆるくかき混ぜながら調整した標準マンガン溶液を滴定所要量の約２mℓ手前までビュレットのコックを全開して注加し，紅色が消えるまで放置する。さらに５５～６０℃に加熱して滴定を続け，終点が近くなれば１滴ずつ，前に加えた過マンガン酸カリウムの色が消えてから加え，３０秒間微紅色を持続するまで滴定する。別に水２００mℓ，硫酸１０mℓを加え，５５～６０℃に加熱したものについて，同じ標準マンガン溶液で空試験を行い補正する。標準マンガン溶液１mℓに相当するマンガン量をつぎの式によって求める。

$$f_1 = \frac{G \times \frac{1}{10}}{V \times S} f_2$$

ここに

f_1：標準マンガン溶液１mℓに相当するマンガン量(9)

G：はかりとったしゅう酸ナトリウム中のしゅう酸ナトリウム量(9)

V：空試験値を補正した標準マンガン溶液の使用量（mℓ）

S：正確なN／１００過マンガン酸カリウム溶液１mℓに相当するしゅう酸ナトリウム量（ 0.00067019）

f_2：正確なN／１００過マンガン酸カリウム溶液１mℓに相当するマンガン量（ 0.00010999）

4. 操　作

手順および操作	備　考
1. 試料はかり取り	
1) 試料をはかりとってビーカー（300mℓ）に移し入れる。	1) 試料はかり取り量 マンガン含有率(%) / 試料はかりとり量(g) ＜0.25 / 1.00 0.25～0.5 / 0.50 0.5～1 / 0.20 1～2 / 0.10 空試験及び標準試料を同時に行い結果の補正及びチェックを行う。
2. 分　解	
2) 塩酸10mℓ，硝酸5mℓを加え静に加熱して分解する。	2) 反応が急激である場合は加熱の必要はない。
3. クロム揮散	
3) 過塩素酸20mℓを加え，引続き加熱して過塩素酸の濃厚な白煙を発生させる	3) 溶液の色が紅色になるまで十分にクロムを酸化する。
4) 塩酸を滴加して大部分のクロムを揮散させる。	4) この操作でクロムは塩化クロミル $CCrO_2Cl_2$ (m.p.−96.5℃，b.p.117℃)として揮散する。溶液の色が紅色を呈さなくなるまで，酸化，塩酸の滴加をくり返す。濃厚な過塩素酸白煙を発生させても，溶液が重クロム酸による呈色が認められなかったら大部分のクロムは揮散している。
4. ろ　別	
5) さらに加熱を続けて液量を約5mℓとし，冷却後温水約30mℓを加えて塩類を溶解し，ろ紙（No.5A）でろ過する。	5) けい酸などの不溶性残渣が認められない場合はろ過を省略してもよい。
6) 温水で十分洗浄し，ろ洗液を合せこれに混酸40mℓを加え水で液量を100mℓとする。	
5. 発　色	

手順および操作	備　　考
7）尿素溶液（10w／v％）10mℓ及び硝酸銀溶液（2w／v％）5mℓを加え，加熱煮沸し，過よう素酸ナトリウム溶液（5w／v％）10mℓを加え引き続き1分間煮沸する。	
8）熱源から降して直ちに冷水を加えて液量を約200mℓとし，流水を用いて冷却する。	
9）250mℓのメスフラスコに移し入れ，水で標線までうすめる。	
6. 測　　定	
10）この溶液の一部を光度計の吸収セルにとり，波長530nm付近の吸光度を水を対照液として測定する。つぎに残っているメスフラスコの呈色液に亜硝酸ナトリウム溶液（10w／v％）を一滴ずつ加えよく振り混ぜて過マンガン酸の紅色を消したのち，その一部を吸収セルにとり，前と同じ条件で吸光度を測定する。	10）空試験液についても同様に行う。亜硝酸ナトリウム溶液は必要以上に加えない。（マンガン含有率1％の試料0.259中のマンガンを過マンガン酸とし，これを還元するのに必要な亜硝酸ナトリウム溶液量は0.1mℓである）
7. 計　　算	
11）検量線からそれぞれに相当するマンガン量を求め，試料中のマンガン含有率をつぎの式によって算出する。 $\text{マンガン}(\%)=\frac{A-B}{W}\times 100$ ここに， A：呈色させた試料溶液から検出されたマンガン相当量(g) B：脱色させた試料溶液から検出されたマンガン相当量(g) W：試料はかりとり量(g)	

5. 検量線の作成

数個のメスフラスコ（２５０mℓ）に標準マンガン溶液0～25.0mℓを段階的にとり，水で標線までうすめる。５３０mm付近の吸光度を測定し，マンガン量と吸光度との関係を求め検量線とする。

6. 解　　説

1) 本法は，鉄共研化学分析分科会提出資料ＣＡ１０７８（新日鉄基礎研），ＪＩＳＧ１２１３及びＪＩＳＧ１２８１ を参照して作成した。

2) 通常の試料溶液中ではマンガンは２価などの低酸化状態で存在することが多いので，過マンガン酸への完全酸化がこの方法の重要な過程となるが，適当な注意を払えば，再現性もよく妨害も少ない。

$$2Mn^{2+} + 5IO_4^- + 3H_2O \rightarrow 2MnO_4^- + 5IO_3^- + 6H^+$$

マンガン量が少ない場合には過よう素酸ナトリウムによる酸化は長時間を要するが，銀イオンの存在により酸化は促進される。

3) りん酸の添加は二酸化マンガンか，過よう素酸またはよう素酸マンガンが沈殿するのを防ぐことができ，さらに生成した過マンガン酸を安定にすることができる。

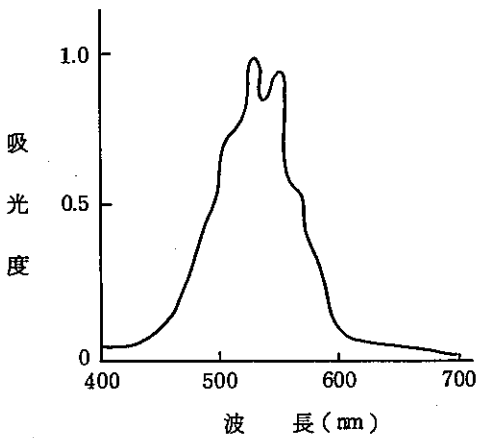
4) Cr^{3+} は酸化剤により $Cr_2O_7^{2+}$ に酸化され，過マンガン酸発色後の吸光度を測定したのち，少量の亜硝酸塩でマンガン(Ⅲ)に還元し，吸光度を測定する場合亜硝酸の過剰が $Cr_2O_7^{2-}$ を還元して正誤差を与えるおそれがあるのであらかじめ尿素を加えておき過剰の亜硝酸を分解する。

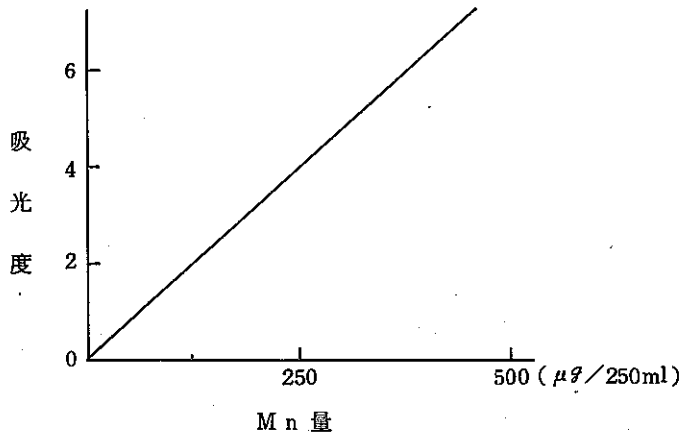
$$CO(NH_2)_2 + 2HNO_2 \rightarrow CO_2 + 3H_2O + 2N_2$$

5) 本法によれば呈色は少くとも２４時間は安定である。

6) 過マンガン酸溶液を希釈する水の中に過マンガン酸を消費する物質（還元性物質，有機物など）を含有してはならない。

7) 吸収曲線の１例及び検量線の１例を示す。





8） マンガン含有率既知の標準試料を用いて検量線を作成してもよい。この場合は試料と同様に処理する。

3－3 原子吸光分析方法（神鋼）

1. 要　旨

試料を塩酸及び硝酸で分解し，蒸発乾固する。塩類を溶解後，ろ過し，ろ液及び洗液を水で一定量にうすめ原子吸光光度計を用いて測定する。

2. 適用範囲

本法はステンレス，及び鉄鋼中のマンガン含有率0.001～3.0％ の試料に適用できる。

3. 試薬及び装置

1） 塩酸，及び塩酸（１＋２，２＋１００）

2） 硝酸

3） 純鉄（できるだけ純度の高いもの）

4） 標準マンガン溶液（１㎎Mn／㎖） 金属マンガン（９９.９％以上）1.０００９を三角フラスコ（１００㎖）にはかりとり，塩酸（１＋１）３０㎖を加えて加熱分解し，冷却後，１０００㎖のメスフラスコに移し，水で標線までうすめる。

5） 原子吸光光度計

4. 操　作

手順および操作	備　考
1. 試料はかり取り 1） 試料をはかり取り，ビーカー（２００㎖）に移し入れる。	1） 試料はかり取り量 Mn含有量（％）／はかり取り量(9) 0.1未満／1.００ 0.1以上1.0未満／0.５０ 1.0以上3.0未満／0.２０ 空試験，及び標準試料を同時に行い，結果を補正，チェックする。
2. 分　解 2） 塩酸２０㎖，硝酸１０㎖を加え，加熱分解する。 3） 更に加熱を続け蒸発乾固する。冷却後	3） 蒸発乾固の操作の代りに，過塩素酸を下

手順および操作	備　　考
塩酸（1＋2）20mℓ を加えて塩類を溶解し冷却する。	表の様に加え，塩が析出するまで加熱して過塩素酸白煙を発生させる。冷却後，水約30mℓを加え，おだやかに加熱して塩類を溶解し，冷却する。以下3.4）以降の操作を行ってMnを定量してもよい。
	はかりとり量（g） / $HClO_4$量（mℓ） 1.00 / 11 0.50 / 10 0.20 / 8
3. ろ　過	
4）ろ紙（5種A）を用いて，100mℓメスフラスコにろ過する。	
5）温塩酸（2＋100）および温水で交互に洗浄する。	5）塩化鉄の黄色を認めなくなるまで洗浄する。
4. 希　釈	
6）室温まで冷却した後，水で標線までうすめてよく振り混ぜる。	
5. 測　定	
7）原子吸光光度計を用いて，この溶液の279.5nmにおける吸光度を測定する。	7）検量線作成用の溶液についても同時に測定する。また，測定する溶液の数が多い場合は，適当な間隔で特定の溶液をはさんで測定し，測定条件の変動をチェックする。
6. 計　算	
8）同様にして作成した検量線を用いてマンガン量を求める。 $Mn(\%) = \frac{A}{W} \times 100$ A：マンガン検出量(g) W：試料はかりとり量(g)	

5. 検量線の作成

純鉄を試料はかりとり量に応じてはかりとり，標準マンガン溶液を段階的（0～5.0mℓ）

に加え，4.2.2）以降の手順に従って操作し，吸光度とマンガン量との関係線を求める。

6. 解　説

1）本法はＪＩＳＧ１２０５ 鉄及び鋼の原子吸光分析方法に基いて作成した。

2）本法はステンレス中の銅，コバルトの連けい定量に使用できる。この場合，含有率により試料はかりとり量が異なることがあるので注意する。

3）純鉄の純度が良いものが得られない場合は次の様にして調製した塩化第二鉄溶液（約２０ｍｇＦｅ／ｍℓ）を用いて検量線を作成する。

純鉄1.0000ｇずつを５個はかりとり，それぞれビーカー（３００ｍℓ)に移し入れる。塩酸１０ｍℓを加え，時計ざらで覆い，静かに加熱分解する。過酸化水素水５ｍℓを加え鉄を酸化した後，加熱を続けて蒸発し，焼き付かないように注意して乾固する。冷却後塩酸（１０＋６）１０ｍℓを加えて塩類を加温溶解し，常温まで冷却する。塩酸（１０＋６）約２０ｍℓを用いて分液漏斗（２００ｍℓ）に洗い移す。メチルイソブチルケトン（以下ＭＩＢＫと略す）３０ｍℓ加え，１分間激しく振り混ぜる。静置して二相に分離後，水相を捨てる。有機相に塩酸（１０＋６）２０ｍℓを加え１分間激しく振り混ぜ，有機相を洗浄する。静置して二相に分離後，水相を捨てる。有機相に水２０ｍℓを加え１分間激しく振り混ぜ，鉄を逆抽出する。二相に分離後水相をビーカー（３００ｍℓ）に移し入れる。更に１０ｍℓを分液漏斗に加えて１分間激しく振り混ぜ，二相に分離後水相を先のビーカーに集める（有機相は不要）。この水溶液を加熱して大部分のＭＩＢＫを蒸発揮散させた後，硝酸５ｍℓを加えて加熱を続け乾固する。冷却後，塩酸（1＋1）２０ｍℓを加え，静かに加熱して塩を溶解し，冷却する。このようにして調製した５つの溶液を合わせ２５０ｍℓメスフラスコに水で移し入れ，水で標線までうすめる。

なお参考までにＭＩＢＫによる各元素の抽出率を次の表に示す。

表１　ＭＩＢＫ－７Ｍ・ＨＣｌによる抽出率

元　素	抽出率(%)	元　素	抽出率(%)	元　素	抽出率(%)
Al^{3+}	0	Fe^{3+}	99.996	Sb^{5+}	99
Bi^{3+}	0.5	Mn^{2+}	0.7	Sn^{4+}	～93
Co^{2+}	2～3	Mo^{6+}	～96	Ti^{4+}	0
Cr^{3+}	0	Ni^{2+}	～1	V^{5+}	～81
Cr^{6+}	～98	Pb^{2+}	0	Zn^{2+}	5～6
Cu^{2+}	4	Sb^{3+}	69.2		

4）備考(3)の操作を行った場合は過塩素酸の残存量がほぼ一定となるようにする。検量線溶液も同様に過塩素酸処理を行う。過塩素酸を使用した場合は，バーナースロットに塩

類が析出し，ばらつきの原因となることがあるので注意する。

5） マンガンに対して，塩酸，硝酸，過塩素酸の干渉は少なく，硫酸，りん酸の干渉は大きい。

6） 共存元素の干渉

1. 鉄：鉄量の増加にともないマンガンの吸光が減少する。（試料中に含まれる鉄量と，検量線作成溶液中の鉄量をほぼ一致させる必要がある。また鉄のバックグランド吸光があるので，微量のMn（＜0.01％）を定量する場合は補正する必要がある。

2. 試料溶液中に銅５０㎎，ニッケル１００㎎，クロム２００㎎，モリブデン３０㎎，アルミニウム１０㎎，コバルト５０㎎，すず５㎎，チタン５㎎，けい素2.５㎎までは干渉を与えない。

7） マンガン測定のための代表的なスペクトル線には２７９.５，２７９.８，２８０.１及び４０３.１nmの４本があるが，２７９.５nmが最も感度が高く，４０３.１nmが最も低い。

8） 測定条件の１例を示す。

装　　置：　ジャーレルアッシュＡＡ－１型

波　　長：　２７９.５nm

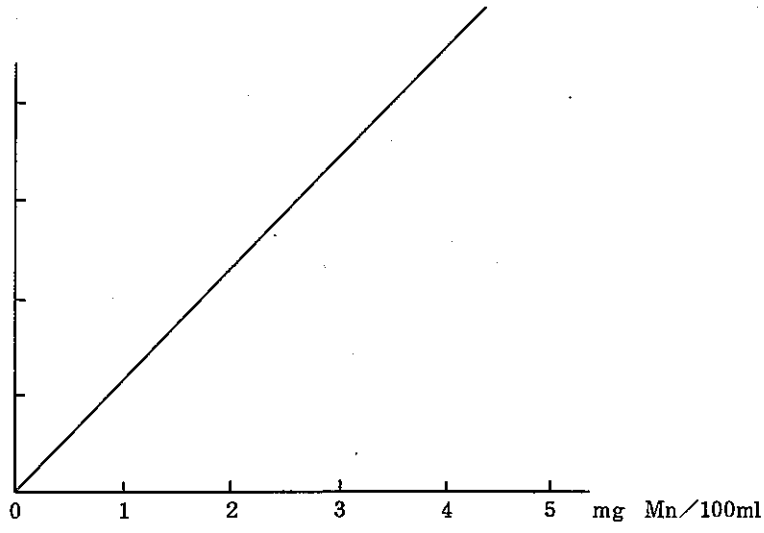
ランプ電流：　１５mA

スリット幅：　0.１㎜

アセチレン：　1.２ℓ／min

空　　気：　5.８ℓ／min

9） 検量線の一例を示す。



3－4　過よう素ナトリウム酸化過マンガン酸吸光光度法（住金）

1. 要　　旨

試料を混酸で分解し，過よう素酸ナトリウムを加え煮沸してマンガンを過マンガン酸に酸化し，冷却後尿素を加えて一定量にうすめ，吸光度を測定する。

2. 適用範囲

本法は，鋼中のマンガン含有率２％未満の試料に適用する。

3. 試薬および装置

1）硝酸（１＋１）

2）硫酸（１＋１，１＋１００）

3）りん酸

4）王水

5）混酸

水５００mℓをかき混ぜながら，少量ずつりん酸１２０mℓを加え，硫酸１００mℓを加えて冷却したのち，硝酸１７０mℓを加えて再び冷却してから水で１０００mℓとする。

6）亜硝酸ナトリウム（１０w／v％）

7）過よう素酸ナトリウム（２.５w／v％）

8）硝酸銀溶液（２w／v％）

9）尿素溶液

10）標準マンガン溶液（0.１mgMn／mℓ）

金属マンガン（純鉄９９.９５％以上）1.０００gを硝酸（1＋1）３０mℓで加熱分解したのち冷却し，水で１０００mℓにうすめ標準原液とする。原液の一部を正確に１０倍にうすめて標準溶液とする。

11）三角フラスコ（容量３００mℓ）

12）メスフラスコ（容量１００，２５０mℓ）

13）光度計

4. 操　　作

手順および操作	備　　考
1. 試料はかりとり 1）試料を三角フラスコ（容量３００mℓ）にはかりとる。	1）試料はかりとり量 マンガン含有率(％)：試料はかりとり量(g) 0.１未満：1.０００

手順および操作	備　　考
	マンガン含有率(%) / 試料はかりとり量(g) 0.1以上0.5未満 / 0.400 0.5以上1.0未満 / 0.200 1.0以上2.0未満 / 0.100 標準試料を同時に定量して分析値をチェックする。
2. 分　解 2) 混酸30mℓを加えて，静かに加熱分解し，酸化窒素などを除去する。	2) クロム，タングステンなどを含み混酸で分解困難な試料は，王水15mℓを加え加熱分解したのち，硫酸(1+1)7mℓ及びりん酸5mℓを加え静かに加熱して硫酸白煙を発生させる。この際あまり白煙を長時間発生させると，塩類が溶けにくくなるので注意が必要である。 銑鉄などの試料で分解後二酸化けい素，黒鉛などの不溶解残さを認めたときは，ろ紙(5種A)を用いてろ過し，少量の硫酸(1+100)で洗浄したのちろ洗液を蒸発するか，水を加えて液量を約0Kmℓとし，以下操作3) の過よう素酸ナトリウム溶液20mℓを添加し以後の操作を行なって処理する。
3. 酸　化 3) 水70mℓを加えて希釈したのち，過よう素ナトリウム溶液(2.5w/v%)20mℓを加え，静かに加熱煮沸して，呈色してから引続き5分間煮沸したのち水を加えて液量を約150mℓとしたのち，流水中で室温まで冷却する。	3) 操作3) の代りに次のように操作してもよい。 操作2) に従ったのち，水約50mℓを加え尿素溶液(10w/v%)10mℓ，硝酸銀溶液(2w/v%)5mℓを加え加熱煮沸し過よう素酸ナトリウム溶液(2.5w/v%)20mℓ(クロム10mg以上を含む場合は50mℓ)を加え引続き2分間煮沸したの

手順および操作	備　　考
	ち，水を加えて液量を約１５０ｍℓとし，室温まで冷却する。メスフラスコ（容量２５０ｍℓ）に移し入れ，水で標線までうすめてよく振り混ぜる。以後操作5）以降に従って処理する。マンガン含有率0.1％未満の試料は，試料分解後酸化窒素を除去したのち，水約３０ｍℓを加え，過よう素酸ナトリウム溶液（2.5w／v％）２０ｍℓを加えて加熱煮沸し呈色してから，引続き5分間煮沸し，冷却後尿素溶液（１０w／v％）１０ｍℓを加え，メスフラスコ（容量１００ｍℓ）に移し入れ，水で標線までうすめてよく振り混ぜる。以後操作5）以降に従って処理する。
4. 希　　釈 4）尿素溶液（１０w／v％）１０ｍℓを加えメスフラスコ（容量２５０ｍℓ）に移し入れ，水で標線までうすめてよく振り混ぜる。	
5. 測　　定 5）溶液の一部を吸収セルにとり，水を対照液として５３０nm付近の吸光度を測定する。	
6）残っているメスフラスコ中の呈色液に亜硝酸ナトリウム溶液（１０w／v％）1～4滴を加えて，過マンガン酸の赤紫色を消したのち，その一部を吸収セルにとり操作5）と同じ条件で吸光度を測定する	6）ニッケル，クロム，コバルトの含有量が炭素鋼のように殆んどなく，各有色イオンによる吸光度が，波長５３０nm付近において無視出来るときは亜硝酸ナトリウム溶液の添加を省き，呈色液の吸光度からマンガン含有率を求めてもよい。ただし使用する検量線は，純鉄を添加して作成したものを用いる。 亜硝酸ナトリウム溶液（１０w／v％）1～

手順および操作	備　　考
	4滴の添加による増量は無視する。また添加量は最少限にとどめ，よくかき混ぜながら，1滴ずつ加える。
5. 計　　算 7）試料溶液の吸光度（操作5）で得た吸光度）から，空試験溶液の吸光度（操作6）で得た吸光度）を差し引いた吸光度からマンガン含有量を求め，次の式からマンガン含有率を算出する。 マンガン(%)＝ $\frac{A}{W}$ ×100 ここにA：試料溶液のマンガン含有量(g) W：試料はかりとり量(g)	

5. 検量線の作成

マンガン含有率既知の標準試料を用いて本分操作に従って処理し，吸光度とマンガン含有量との関係線を作成して検量線とするかまたは，標準マンガン溶液（0.1mgMn／mℓ）0～20.0mℓを段階的に数個の三角フラスコ（容量300mℓ）に分取し，混酸30mℓを加え，以下操作3）以降に従って処理し，吸光度とマンガン含有量との関係線を作成して検量線とする。

手順および操作5，備考6）によるときは，純鉄0.2000gを数個の三角フラスコにはかりとり，標準マンガン溶液（0.1mgMn／mℓ）0～20.0mℓを加えたのち操作(2)～(5)に従って処理し，マンガン含有量と吸光度との関係線を作成して検量線とする。なおこの場合純鉄中のマンガンは，操作3備考3のマンガン含有率0.1%未満の試料の場合の定量方法により求て，空試験値として差し引かなければならない。

6. 解　　説

(1) 本法は，JISG1213を参考として作成したものであるが，改良法として硝酸銀を触媒として酸化時間を短縮する方法を本法の備考法として加えた。

(2) 試料の分解に用いる混酸は，硝酸単独または硝酸，硫酸の混酸を用いるよりも，生じた過マンガン酸の安定度は高い。

(3) 王水で試料を分解する方法を用いた場合などで，塩素イオンを特に完全に除く必要はないが，塩素イオンはそれだけ過よう素酸ナトリウムを無駄に消費し，呈色に長時間を

要するので，日常作業その他においても，塩素イオンは出来るだけ除去したほうがよい。本法の反応式を示せば次のごとくである。

$$2MnSO_4 + 5NaIO_4 + 3H_2O = 2HMnO_4 + 5NaIO_3 + 2H_2SO_4$$

(4) 呈色体の吸収曲大は，525nm付近にあり，545nm付近にももう一つの山がある。測定波長はろ光板光度計の関係もあり，530nmを用いる。呈色体の安定性は，有機物その他還元性物質に接触しなければ長時間安定で直射日光を避ければかなりの長時間は退色しない。

(5) クロム，コバルト，ニッケルの各有色イオンによる影響は，ろ光板光電光度計でフィルターS53，セル40㎜φ使用の場合，試料0.25gでそれぞれクロム1%，コバルト4%，ニッケル1.6%まで影響はないといわれているが，光度光度計のフィルター，分光器の性能等によって影響する元素の含有範囲が異なるため，亜硝酸ナトリウムの添加を省略して直接吸光度を測定する場合は，その安全範囲内をあらかじめ確認して測定する必要がある。

(6) 吸収曲線の一例を図1に示す。参考までにクロム6価の吸収曲線をそう入する。

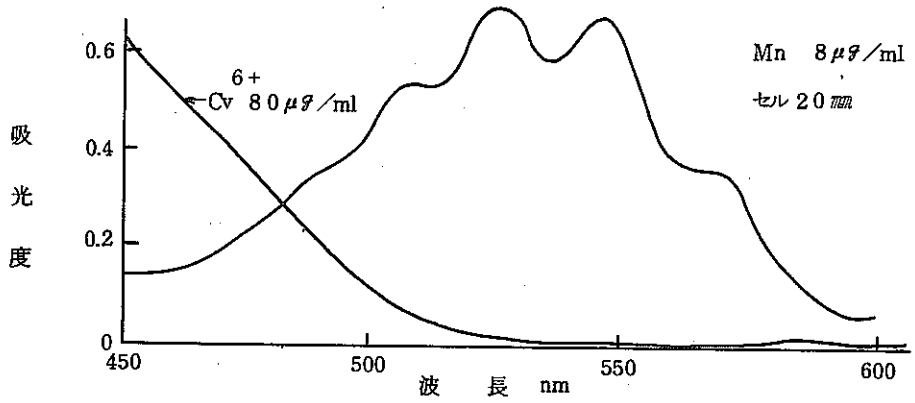


図1 吸収曲線の一例

(7) 検量線の一例図2に示す。

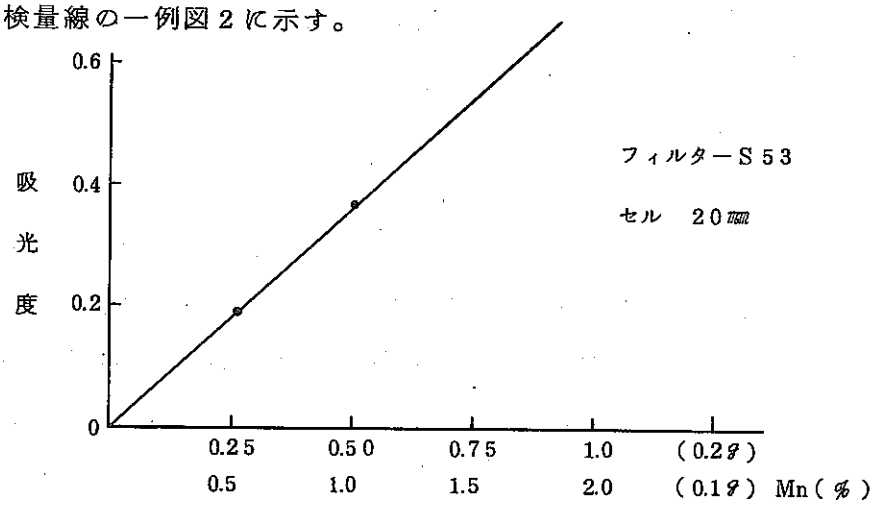


図2 検量線の一例

3－5　原子吸光分析法〔Mn・Cu・Co同時定量〕（住金）

1. 要　　旨

試料を塩酸及び硝酸で分解したのち，水で一定量にうすめ，原子吸光光度計を用いてマンガン，銅，コバルトの吸光度を測定する。

2. 適用範囲

本法は，鋼中のマンガン，銅，コバルトの含有率が，それぞれ0.0001％以上2％未満の試料に適用する。

3. 試薬及び装置

1）塩酸（1＋1，2＋100）

2）硝酸

3）塩化第二鉄溶液（約10mgFe／mℓ）

純鉄1,000gをビーカー（容量300mℓ）にはかりとり，塩酸10mℓを加え，静かに加熱分解したのち，過酸化水素水（30％）5mℓを加え鉄などを酸化し，加熱して殆んど乾固する。塩酸（7＋5）20mℓを加えて加熱溶解し，常温まで冷却する。塩酸（7＋5）20mℓを用いて分液漏斗（容量100mℓ）に洗い移し，メチルイソブチルケトン（以下MIBKと略す）30mℓを加えて，1分間激しく振り混ぜ，静置して二層に分離したのち，下層の水溶液を捨てる。有機層に塩酸（7＋5）5mℓを加え30秒間振り混ぜ，静置したのち下層の水溶液を捨てる。この塩酸（7＋5）5mℓによる有機層の洗浄操作をもう一度繰り返したのち，有機層に水30mℓを加え，約30秒間振り混ぜ，静置したのち下層の水溶液をビーカー（容量300mℓ）に移す。さらに，水10mℓを分液漏斗に加え約30秒間振り混ぜ，静置後，下層の水溶液を先のビーカーに合わせる。これを煮沸して大部分のMIBKを揮散させたのち，硝酸5mℓを加え，加熱蒸発して殆んど乾固する。これに塩酸（1＋1）10mℓを加え加熱溶解し，冷却後，メスフラスコ（容量100mℓ）に移し入れ，水で標線までうすめる。

4）標準マンガン溶液（100μgMn／mℓ）

金属マンガン（99.9％以上）1.000gを塩酸（1＋1）30mℓで加熱分解し，冷却後，1000mℓのメスフラスコに移し入れ，水で標線までうすめる。これを水で正しく10倍にうすめて標準溶液とする。

5）標準銅溶液（100μgCu／mℓ）

金属銅（99.9％以上）1.000gを硝酸（1＋1）30mℓで加熱分解し，冷却後1000mℓメスフラスコに移し入れ，水で標線までうすめる。これを水で正しく10倍にうすめて標準溶液とする。

6）標準コバルト溶液（１００μgCo／mℓ）

金属コバルト（９９.９％以上）1.０００gを硝酸（１＋１）３０mℓで加熱分解し，冷却後，１０００mℓメスフラスコに移し入れ，水で標線までうすめる。これを水で正しく１０倍にうすめて標準溶液とする。

7）原子吸光光度計

4. 操　作

手順および操作	備　考
1. 試料はかりとり 1）試料0.２００gをビーカー（容量200mℓ）にはかりとる。 2. 分　解 2）塩酸（１＋１）２０mℓ及び硝酸２mℓを加えて，静かに加熱分解する。さらに，加熱を続けて，液量５～１０mℓまで濃縮する。 3）水約２０mℓ加えたのち冷却する。 3. ろ過，洗浄 4）ろ紙（５種Ａ）を用いて，メスフラスコ（容量１００mℓ）にろ過する。 5）温塩酸（２＋１００）及び温水で交互に洗浄し，ろ紙上に塩化第二鉄の黄色が認められなくなるまで洗浄する。 4. 希　釈 6）室温まで冷却後，水で標線までうすめよく振り混ぜる。 5. 分液，希釈 7）マンガン，銅，コバルト含有率に応じメスフラスコ（容量１００mℓ）に分取する。 8）水で標線までうすめ，よく振りまぜる	1）標準試料を同時に定量してチェックする 7）分取量 元素 / 含有率（％） / 分取量(mℓ) Mn / 0.0０１～0.１０ / 全　量 Mn / 0.１０　～1.０ / １０ Mn / 1.０　～2.０ / ５ Cu / 0.0０１～0.２５ / 全　量

手順および操作	備　　考
	元素 / 含有率(%) / 分取量(mℓ) Cu / 0.25 ～2.0 / 10 Co / 0.001～0.25 / 全量 Co / 0.25 ～2.0 / 10
6. 測　定 9) 原子吸光光度計を用いて，この溶液を空気－アセチレンフレーム中に噴霧して各元素の分析線マンガン279.5nm，銅324.7nm，コバルト240.7nmにおける吸光度を測定する。並行して検量線作成用標準溶液の吸光度を測定する。	9) 測定条件は使用する装置に応じて，あらかじめ最適の条件を設定しておく。
7. 計　算 10) 試料溶液の吸光度を検量線にそう入してマンガン，銅，コバルトの含有率を算出する。 $各元素(\%) = \frac{A}{W \times R} \times 100$ A：試料溶液の各元素含有量(g) B：試料溶液の分取比 W：試料はかりとり量(g)	

5. 検量線の作成

塩化第二鉄溶液（約10mgFe／mℓ）20mℓを数個のビーカー（容量200mℓ）に分取し，手順および操作2)～7)に従って操作したのち，標準マンガン溶液，標準銅溶液及び標準コバルト溶液をそれぞれ0～5.0mℓまで段階的に加え，水で標線までうすめてよく振り混ぜる。以下，手順6，操作9)に従って吸光度を測定し，マンガン，銅及びコバルト含有量と吸光度の関係線を作成して検量線とする。

6. 解　説

1) 本法は鉄鋼中のマンガン，銅，コバルトを同一試料溶液から原子吸光分析法により，連けい定量する方法で，これら元素は何れも感度が良好で，また干渉抑制剤の添加も必要とせず，迅速でかつ良好な精度で定量でき，日常作業分析法として，その利用価値も

充分あるので作成したものである。

2) 検量線作成時に使用する純鉄にはマンガン，銅，コバルトを含むものがあり，特に，コバルトを比較的多く含有するので，これら元素をあらかじめＭＩＢＫ抽出法により，分離除去したのち，塩化第二鉄溶液として使用することにした。

3) 試料の分解酸として，塩酸＋過酸化水素水がよく用いられるが，ステンレス鋼の場合は，塩酸＋少量の硝酸の方が分解操作がやり易いので，塩酸＋少量の硝酸を用いることにした。分解酸の影響は測定液中に塩酸及び硝酸の量が５ｍℓ／１００ｍℓ中以下であれば殆んど無視できるが，これ以上になると各元素とも吸光度が低下する。

4) 共存元素の干渉としては，コバルトに対する鉄のバックグランドの影響が大きく，鉄共存量の増加とともにバックグランドが大きくなる。鉄共存量0.2ｇ／１００ｍℓでバックグランド値はコバルト１５μｇ／１００mℓに相当する（測定条件，特にアセチレン流量によってこの値は変わる）。従って，検量線作成用標準溶液に試料と近似した鉄量を加えてやる必要がある。コバルトに対してクロムのバックグランドも大きいが，その値は，鉄とほゞ同程度なので，クロム量を鉄量に置き換えて補正しても殆んど問題はない。その他の元素については，鉄鋼中に普通含有する程度の量であれば無視できる。

マンガン，銅に対しては，鉄その他元素の影響は試料量が0.2ｇ以下であれば殆んど無視できる。ただし，マンガンに対して，けい素，チタン，ジルコニウムの共存量が多いと負の干渉を示すことがあるが，測定時，光源光のフレーム内通過位置を酸化炎側にもってくる（バーナー真上の還元炎の位置を避ける）ことにより，これら元素の干渉を防ぐことができる。

5) ランプ電流，スリット巾，ガス流量，感度調節などの測定条件は用いる装置により異なるので，用いる装置について，あらかじめ最適測定条件を設定しておく必要がある。

6) 原子吸光装置による最適測定条件の１例を表１に示す。

表１　最適測定条件　　（装置：日立２０７型）

項目＼元素	Ｍｎ	Ｃｕ	Ｃｏ
測定波長（nm）	279.5	324.7	240.7
ランプ電流（mA）	10	10	10
スリット巾（目盛）	1	1	1
アセチレン流量（ℓ/min）	3.0	3.0	2.75
空気流量（ℓ/min）	13	13	13
バーナー位置（目盛）	1.0	0.5	0.5

7） 原子吸光分析法は不確定要素が多いフレームを使用するために，常に一定の吸光度を得ることはむづかしい。このため，測定時に使用する試料溶液と並行して，検量線を作成する必要がある。

8） 検量線の一例を図１に示す。

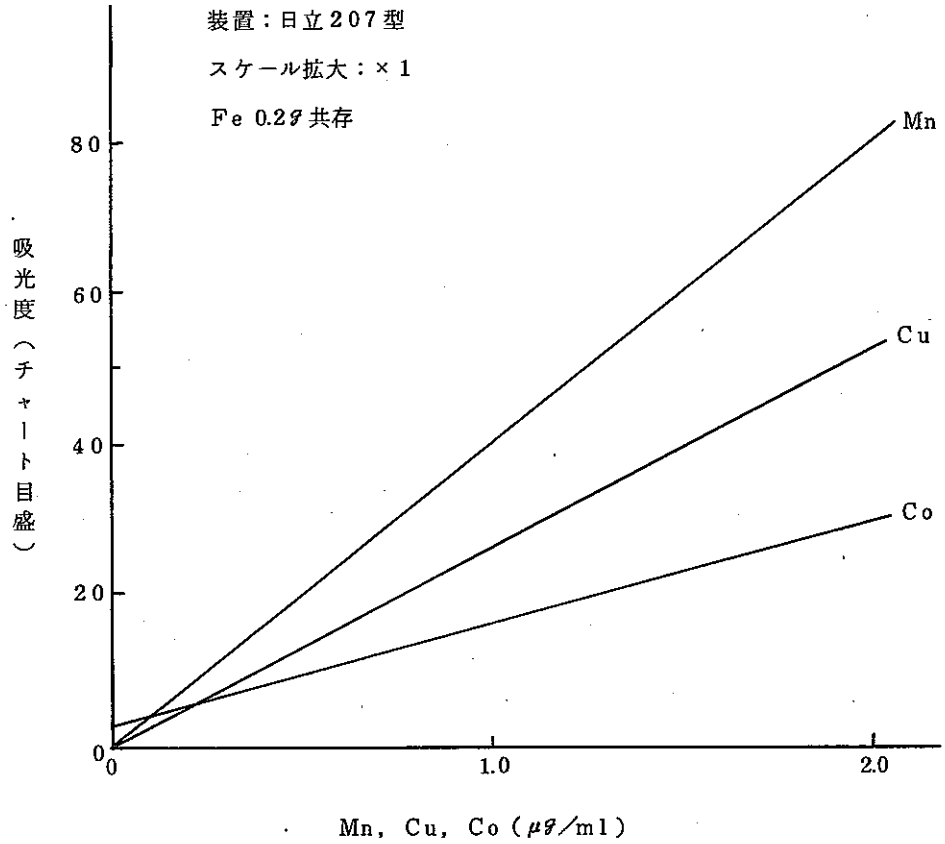


図１　検量線の一例

4　りん（P）

4−1　モリブデン青吸光光度法（動燃・神鋼）

1　要　旨

試料を硝酸と塩酸の混酸で分解し，過塩素酸を加えて白煙処理を行い，クロムを塩化クロミルとして揮散除去する。塩類を水で溶解し，定量を分散する。亜硫酸一ナトリウムを加えて鉄を還元した後，モリブデン酸アンモニウムと硫酸ヒドラジンを含む呈色試薬を加えて加熱し，りんモリブデン酸の還元によって生じたモリブデン酸の吸光度を測定する。

2　適用範囲

本法はステンレス鋼中のりん含有率0.5％以下の試料に適用する。

3　試　薬

1）塩　酸

2）混　酸（硝酸1，塩酸1，水1）

3）過塩素酸（60％）

4）硫酸，硫酸ヒドラジン溶液：硫酸（1＋1）600mℓに水400mℓを加える。この溶液25mℓ，及び硫酸ヒドラジン溶液（0.15W／V％）10mℓ及び水65mℓの割合で混合する。

5）亜硫酸一ナトリウム溶液（10W／V％）

6）混合試薬溶液

A液：結晶モリブデン酸アンモニウム〔$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$〕20gを温水約100mℓに溶解し，これに硫酸（1＋1）600mℓを加えて冷却し，水で1000mℓにうすめる。

B液：硫酸ヒドラジン（$H_2NNH_2\cdot H_2SO_4$）1.5gを水で溶解し，水で1000mℓにうすめる。

上記の溶液をA液25mℓ，B液10mℓ，水65mℓの割合で混合する。この混合試薬は変色するので使用のつどこれを調製する。

7）標準りん溶液（10μgP／mℓ）：りん酸一ナトリウム（$NaH_2PO_4\cdot 2H_2O$）を110℃で恒量とした後，デシケーター内で冷却したもの0.387／gをはかり取り，水で溶解し，水で1000mℓにうすめる。この原液を水で正しく10倍にうすめる。この標準溶液の標定は次のように操作する。

三角フラスコ（300mℓ）2個を用意し，第1のフラスコには炭素鋼2g及び標準りん原液10.0mℓ（りん1mg相当）をとり，第2のフラスコには炭素鋼2gをはかりとり，第1のフラスコには硝酸20mℓ及び水20mℓを加え，酸化窒素などを除去した後，過マンガン酸カリウム溶液（2W／V％）を少量ずつ数回にわけて加え，これを煮沸して，わずかに二酸化マンガンの沈殿を生ずるようにする。硫酸第一鉄アンモニウムの小結晶を少量ずつ加えてふりまぜ二酸化マンガンの沈殿を還元分解した後，煮沸して過剰の第一鉄を酸化する。水を加えて約60mℓにうすめ，アンモニア水を加えて溶液がかっ色になるまで中和する。硝酸5mℓを加え水でうすめて液量

を約１００$m\ell$とする。これにモリブデン酸アンモニウム溶液（モリブデン酸アンモニウム４０gを水３００$m\ell$及びアンモニア水８０$m\ell$に加熱溶解し，冷却後その少量ずつを硝酸（１＋）６００$m\ell$中に加える。この際硝酸は流水中で冷却しながらたえずふりまぜる。この溶液は使用のつど沈殿物をこしわけて，ろ液を使用する。）１００$m\ell$を加え，５０℃の水浴中で溶液が約５０℃になるまで加熱した後，フラスコにゴムせんをして３分間激しくふりまぜる。これを５０℃の水浴中で３０～６０分間静置し，沈殿を生成させる。沈殿をろ紙（６種９cm）でこしわけ，フラスコ及び沈殿を硝酸（２＋１００）で洗液の鉄イオンのなくなるまで洗浄する。つぎに硝酸（２＋１０００）でフラスコを３回，沈殿を５回，さらに硝酸カリウム溶液でフラスコを２回，沈殿を１回洗浄する。沈殿はろ紙とともにもとのフラスコに移し，水約５０$m\ell$を加えてふりまぜ，ろ紙をじゅうぶんに破壊した後，Ｎ／１０水酸化ナトリウム標準溶液の過剰を加えて沈殿を溶解しフェノールフタレイン溶液（フェノールフタレイン0.１０gをエチルアルコール９０$m\ell$に溶解し水で１００$m\ell$にうすめる）５～６滴を滴下し，Ｎ／１０硝酸標準溶液で滴定し，最後の１滴で赤色が消失する点を終点とする。つぎの式によって標準りん溶液１$m\ell$あたりのりん相当量を求める。

$$f = 0.01 \times 0.135 \times (V_1 - V_2)$$

ここに f：標準りん溶液１$m\ell$のりん相当量(g)

V_1：第１のフラスコ中のりん定量に要したＮ／１０水酸化ナトリウム標準溶液の使用量（$m\ell$）

V_2：第２のフラスコ中のりん定量に要したＮ／１０水酸化ナトリウム標準溶液の使用量（$m\ell$）

Ｎ／１０水酸化ナトリウム標準溶液及びＮ／１０硝酸標準溶液の調製及び標定は次のようにして行う。

Ｎ／１０水酸化ナトリウム標準溶液：水酸化ナトリウム約４７gを水約１ℓに溶解し新たに作った飽和水酸化バリウム溶液を沈殿が生じなくなるまで加え，強く振りまぜる。炭酸ガスをさえぎり２～３日間放置し，上澄み液約１００$m\ell$を炭酸ガスを含まない水で１ℓにうすめる。この溶液はポリエチレンびんにソーダ石灰管を付けてたくわえる。

真空硫酸デシケーター中で乾燥したスルファミン酸（標準試薬）２～2.５gを正しくはかり取り，水で溶解した後２５０$m\ell$メスフラスコに移し入れ標線までうすめる。これから正しく25.0$m\ell$を分取し２００$m\ell$の三角フラスコに移し入れ，ブロムチモールブルー溶液（ブロムチモールブルー0.１０gをエチルアルコール２０$m\ell$に溶解し水で１００$m\ell$にうすめる）を指示薬として，Ｎ／１０水酸化ナトリウム溶液で滴定し次式によってＮ／１０水酸化ナトリウム標準溶液の力価を求める。

$$f_1 = \frac{W \times 0.1}{0.00971 \times V}$$

f_1 : N／10水酸化ナトリウム標準溶液の力価

W : スルファミン酸はかり取り量（g）

V : N／10水酸化ナトリウム標準溶液滴定量（mℓ）

N／10硝酸標準溶液：硝酸7.5mℓを1000mℓのメスフラスコにとり，水で標線までうすめる。この溶液の標定はN／10水酸化ナトリウム標準溶液25.0mℓを正しく200mℓの三角フラスコにとり，フェノールフタレイン溶液を指示薬としN／10硝酸標準溶液で滴定し，この力価を次式によって求める。

$$f_2 = \frac{25 \times f_1}{V_2}$$

f_2 : N／10硝酸標準溶液の力価

f_1 : N／10水酸化ナトリウム標準溶液の力価

V_2 : N／10硝酸標準溶液の使用量（mℓ）

4 操　作

手順および操作	備　考
1. 試料はかり取り	
1）試料をはかり取り，三角フラスコ（容量200mℓ）に移し入れる。	1）試料はかり取り量

りん含有率（%）	はかり取り量（g）
0.01未満	1.0
0.01以上0.15未満	0.50
0.15以上0.30未満	0.25
0.30以上	0.10

全操作を通じて空試験を行い結果を補正する。同時に標準試料を分析しチェックする。

2. 分　散	
2）混酸30mℓを加え徐々に加熱して分解する。	2）試料が分解しない場合は混酸を追加する。
3）過塩素酸15mℓを加えて加熱を続け，	

操作および手順	備考
フラスコ内が透明となり過塩素酸の蒸気がフラスコ内壁を伝わって逆流する程度に保持し，液が赤色を呈するまで十分酸化する。	
3. クロムの揮散	
4) 塩酸を滴下し大部分のクロムを塩化クロミルとして揮散させる。	4) 加熱しながら塩酸を滴下したとき，クロムは還元されるので，数滴滴下したならば再び酸化を行う操作をくり返し，クロム(VI)による赤色が認められなくなるまで行う。
5) 引き続き加熱し，過塩素酸の蒸気がフラスコの内壁を逆流する程度に5～6分間保持し，熱板よりおろし，放冷する。	5) 呈色時の過塩素酸濃度が0.9Nをこえるとりんの呈色が妨害されるので白煙処理は十分に行う。
4. 希釈・分液	
6) 水約40mℓを加え，振り混ぜて塩類を溶解し，ろ紙(5種A)を用いて100mℓメスフラスコへろ過し，温水で洗浄する。流水を用いて室温まで冷却し，水で標線までうすめる。	6) 新しいメスフラスコを使用する時は水を標線まで加え，沸とう水溶中の約10分間加熱し，流水で冷却し，この操作を繰り返し，容積変化がわずかになってから使用する。
7) 2個のメスフラスコ(100mℓ)へ10.0mℓずつを分取する。	
5. 鉄還元	
8) 亜硫酸ナトリウム溶液(10W/V%)10mℓを加え，沸とう水溶中で溶液の赤かっ色が消失し，溶液の色が変化しなくなるまで加熱する。	8) 呈色前に鉄を還元しておく必要がある。
6. 呈色	
9) 第1のメスフラスコには混合試薬25mℓ，第2のメスフラスコには硫酸・硫酸ヒドラジン溶液25mℓを加えて振り混ぜ沸とう水溶中で加熱する。	

操作および手順	備考
10）流水中で室温まで冷却した後水で標線までうすめる。 7. 測定 11）溶液の一部を光度計の吸収セルにとり第2の溶液を対照液として波長825nm付近の吸光度を測定する。 8. 計算 12）検量線よりりん量を求めりん含有率を次式によって算出する。 $\text{りん}(\%)=\frac{A}{W\times B}\times 100$ A：りん検出量(g) B：分取比 W：試量はかり取り量(g)	

5 検量線の作成

標準りん溶液（10μgP/mℓ）0～10.0mℓを段階的に100mℓのメスフラスコにとり，過塩素酸1mℓ及び水を加えて液量を約10mℓとし，亜硫酸—ナトリウム溶液（10W/V%）10mℓを加え，沸とう水浴中で溶液の赤かっ色が消失するまで（溶液の色が変化しなくなるまで）加熱する。以下操作5.9）以降の第1のメスフラスコと同じ操作を行って吸光度との関係線を求め検量線とする。

6 解説

1）本法はJISG1214−1969，JISG1281−1973，JISK8006−1961に基いて作成した。

2）りん含有率既知の標準試料を用いて検量線を作成してもよい。

3）Ni，Cr，Mo，Ti，V，Coなどは亜硫酸—ナトリウムで還元され青色を呈し，その量が多くなると正誤差を与えるが，同じ試料溶液を対照液として用いれば影響を示さない。本法ではクロムを塩化クロミルとして除去している。

4）還元に必要な亜硫酸—ナトリウム溶液（10%）は鉄量100mgまでは10mℓでよい。

5）モリブデン青の呈色条件については，硫酸濃度0.9～1.2N，モリブデン酸アンモニウ

ム量は100～130mg／100mℓ，硫酸ヒドラジン量は2～5mg／100mℓが適当である。

6）呈色のための加熱時間は試料量によって異なる。鉄量50mgまでは10分間，100mgまでは20分間の加熱時間が必要である。

7）ひ素の影響は通常のステンレス鋼に含まれる程度の量であれば妨害しない。

8）ヘテロポリ酸の生成は次のように考えられている。

$$XnOa^{(2a-n)-} + 12MoO_4^{2-} + (24+2a-n)H^+ \rightarrow H(12-m)\times(Mo_2O_7) + (6+a)H_2O$$

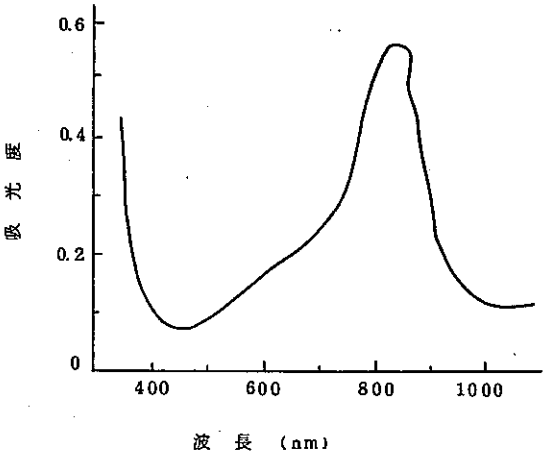
XはP^{5+}, As^{5+}, Si^{4+}, Ge^{4+}

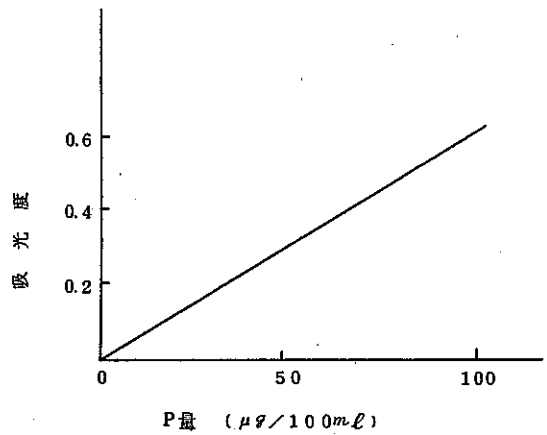
モリブデン青の組成は明らかではない（生成条件により異なる）が次のようなものと考えられる。

$$10(NH_4)MoO_4 + N_2H_4\cdot H_2SO_4 + 10H_2SO_4 + (NH_4)HPO_4 \rightarrow (MoO_2\cdot 4MoO_3)_2\cdot H_3PO_4\cdot 4H_2O + N_2 + 11(NH_4)_2SO_4 + 8H_2O$$

還元されて生成したモリブデン青はコロイド溶液である。また還元生成物は還元時における酸濃度で吸収スペクトルが異なり，硫酸或いは過塩素酸が約1Nのときは800～830nmにおいて最大吸収を示す（ヘテロポリブルー），それより低濃度では650～700nmに最大吸収を示す（モリブデンブルー）

9）検量線の1例及び吸収曲線の1例を示す。





4 −2　モリブデン青吸光光度法（住金）

1　要　　旨

試料を硝酸で分解し，過塩素酸を加えて白煙処理を行ない硝酸を完全に除去するとともに，りんを酸化する。亜硫酸水素ナトリウムを加えて鉄などを完全に還元したのち，呈色試薬を加えて，呈色したモリブデン青の吸光度を測定する。

2　適用範囲

本法は，鋼中のりん含有率0.3％（0.5％）以下の試料に適用する。

3　試薬および装置

1）硝酸（1＋1）

2）過塩素酸

3）亜硫酸水素ナトリウム（10W／V％）使用の都度調製する。

4）呈色試薬

A液：モリブデン酸アンモニウム溶液

モリブデン酸アンモニウムの結晶20gを，温水約100mℓに溶解し，これに硫酸（水500mℓに硫酸300mℓを加えて冷却）を加え，水で1ℓとする。

B液：硫酸ヒドラジン1.5gを水に溶かして1ℓとする。

このA液25mℓ，B液10mℓ及び水65mℓの割合に混合して呈色試薬とする。

5）標準りん溶液（10μgP／mℓ）

りん酸一ナトリウム（$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$）を110℃で恒量とし，デシケーター中で冷却したもの0.3871gをはかりとり，水に溶解して1000mℓにうすめる。この標準原液を正確に水で10倍にうすめて標準りん溶液とする。

6）ビーカー（容量200mℓ）

7）メスフラスコ（容量100mℓ）

8）ピペット（容量10mℓ）

9）光度計

4　操　　作

手順および操作	備　　考
1. 試料はかりとり	
1）試料をビーカー（容量200mℓ）にはかりとる。	1）試料はかりとり量 りん含有率（％）：試料はかりとり量(g) 0.06未満：1.0000

手順および操作	備考
	0.06以上0.12未満 0.500 0.12以上0.24未満 0.250 0.24以上0.5未満 0.100 標準試料を同時に定量して分析値をチェックする。 ビーカーの代りに，三角フラスコ（容量300mℓ）を用いてもよい。
2 分解 2）硝酸（1＋1）15mℓを加えて静かに加熱分解する。	2）ステンレス鋼その他硝酸（1＋1）で分解困難な試料は，王水15mℓを加えて加熱分解する。
3 酸化 3）過塩素酸（60%）を加え，引続き加熱して，ビーカー内部が透明になり過塩素酸の白煙がビーカーの内壁を伝わって逆流する程度に5～6分間保持する。	3）過塩素酸添加量 試料はかりとり量(g) / 過塩素酸添加量(mℓ) 0.1～0.25 / 7 0.5 / 10 1.0 / 15 タングステンを含む試料は，過塩素酸白煙処理を行ない，冷却したのち，塩酸（1＋3）20mℓを加え約3分間静かに加熱して塩類を溶解したのち，温水約10mℓを加え，ろ紙パルプを用いてビーカー（容量200mℓ）にろ過し，温塩酸（1＋100）で4～5回洗浄したのち，再び加熱蒸発して，過塩素酸白煙を充分に発生させる。 ひ素を含む試料（ひ素含有率として最低0.1%から最高0.5%までの影響はない。）は，通常の鋼では影響はないが，もしひ素を考慮しなければならない場合は，過塩素酸白煙発生処理後冷却したのち，塩酸20mℓおよび臭化水素酸（40V／V%）5mℓ

手順および操作	備考
	を加えるか，または塩酸２０$m\ell$及び亜硫酸ナトリウム２gおよび臭化ナトリウム２gを加えて再び加熱し大部分の酸が蒸発したのち，過塩素酸２～３$m\ell$を加え濃厚な白煙を発生させる。 呈色時過塩素酸濃度が0.9Nを越えるとりんの呈色を著しく妨害するので，白煙処理は充分行なわなければならない。
4　塩類溶解	
4）水約４０$m\ell$を加え振り混ぜて，塩類を溶解する。	4）必要あれば，加温して溶解する。 ニオブを含む試料は，水約５０$m\ell$を加えて塩類を溶解し，ふっ化水素酸（１＋８）１０$m\ell$を加えて振り混ぜ静かに加熱して折出したニオブ酸などを溶解し，直ちにほう酸2.5gを加えて過剰のふっ化水素酸をマスキングする。 流水中で冷却したのち，メスフラスコ（容量１００$m\ell$）に水でうすめる。以下手順および操作７以降に従って行なう。
5　ろ過洗浄	
5）ろ紙（５種A）を用いて，メスフラスコ（容量１００$m\ell$）にろ過し，温水で４～５回洗浄する。	5）塩類を溶解したとき，二酸化けい素のみの場合はそのまゝ希釈して，二酸化けい素の沈殿を沈降させたのち，手順および操作７以降に従ってもよい。
6　希釈	
6）室温まで冷却したのち，水で標線までうすめてよく振り混ぜる。	
7　分取	
7）正確に１０$m\ell$をビーカー（容量200$m\ell$）に定量用と空試験用と各１ケ宛分取する。	7）炭素鋼の場合のように，有色イオンが無視できる場合は，空試験用の分取を省略してもよい。呈色時にニッケル５mg，クロ

手順および操作	備考
	ム5mg，モリブデン1mg，バナジウム1mg，コバルト5mg及びチタン5mg以上単独に共存すると，その有色イオンの影響により，正のかたよりを与える。
8 還元	
8) 亜硫酸水素ナトリウム溶液（10W/V%）10mlを加え，水浴中で加温し，溶液の色が殆んど無色となるまで加温する。	8) 加温には表面温度250～300℃の加熱板を用いてもよい。 亜硫酸水素ナトリウムは，空試験値の生ずるものもあるので良質なものを用いなければいけない。なお亜硫酸ナトリウムによる鉄などの還元には，溶液が赤褐色から無色となれば充分であるが，着色イオンを含むとき還元の終点が見にくい場合は，手順および操作3において塩酸を用いてクロムを塩化クロミルとして除去すればよい。
9 呈色	
9) 呈色試薬25mlを加えて振り混ぜ，水浴中で加温して完全に呈色する。	9) 加温時間は，水浴中で鉄50mlまでは約10分間，100mgまでは約20分間加温しなければならない。また加熱板使用の場合は，鉄50mgまでは2～3分間，鉄100mgまでは3～4分間でよく，10分間迄は影響を与えない。 空試験値用のものには，モリブデン酸アンモニウムを含まない混合試薬を加える。
10 冷却	
10) 流水中で，室温まで冷却する。	
11 希釈	
(1) メスフラスコ（容量100ml）に移し入れ，水で標線までうすめてよく振り混ぜる。	

手順および操作	備考
12 測定	
12) 溶液の一部を吸収セルにとり，空試験液を対照として，波長825㎚付近の吸光度を測定する。	12) 対照液は水を用いてもよい。このときは，別に試験した空試験液の吸光度を差し引く。 モリブデン青の吸収極大は820～830㎚付近にある。 ろ光板光度計を用いるときは，825㎚に近いフィルターを用いる。 セルは使用する光度計により，10㎜または20㎜などを用いる。
13 計算	
13) あらかじめ作成してある検量線を用いてりん含有量を求め，次の式からりん含有率を求める。 $\text{りん}\% = \frac{A}{W \times R} \times 100$ A：試料溶液のりん含有量(g) R：試料溶液の分取化 W：試料はかりとり量(g)	

5 検量線の作成

りん含有率既知の標準試料を用い，手順および操作1以降に従って処理し，吸光度とりん含有量との関係線を求めて検量線とするか，または標準りん溶液（10μgP/mℓ）0～10.0mℓを段階的にビーカー（容量200mℓ）にとり，過塩素酸1mℓ及び水を加えて液量を約10mℓとし，以下手順及び操作8以降に従って処理し，吸光度とりん量との関係線を求めて検量線とする。

6 解説

(1) 本法は，1963年JIS法として採用されたもので，JIS G 1214−1964 を参考として作成したものである。

(2) 微量りんをモリブデン青として比色定量することは古くから研究され，その還元反応についての研究も非常に多く，りん1原子に対して9あるいは12のモリブデンを含むモリブデンりん酸錯塩（Molybdiphosphoric acid）が還元剤によって青色の錯

塩に変化するであろうと述べている。つまりヘトロポリ酸（Hetropoly acid）を生成する元素としては，P^{5+}，As^{5+}，Si^{4+}，Ge^{4+}等があり，りんヘトロポリ酸の生成については，次のように考えられている。

$$PO_4^{3-} + 12MoO_4^{2-} + 27H^+ \quad H_2P(Mo_2O_7)_6 + 10H_2O$$

モリブデン錯塩の還元剤としては，塩化第一すず，硫酸ヒドラジン，1，アミノ−2ナフトール−4スルホン酸その他が用いられているが，硫酸と硫酸ヒドラジンの還元反応で考えると次のようになる。

$$10(NH_4)_2MoO_4 + N_2H_4 \cdot H_2SO_4 + 10H_2SO_4 + (NH_4)_2HPO_4 \rightarrow$$
$$(MoO_2 \cdot 4MoO_3)_2 \cdot H_3PO_4 \cdot 4H_2O + N_2 + 11(NH_4)_2SO_4 + 8H_2O$$

このモリブデン青の組成は，生成条件によって相当量なるものと考えられ，一定したものではないが，$MoO_2 \cdot 4MoO_3 \cdot XH_2O$，$(MoO_2)_2MoO_4$ などの式が考えられている。

(3) 呈色条件は，酸濃度およびモリブデン酸アンモニウムの濃度を一定にしなければならない。例えば，還元剤の種類により，酸濃度，モリブデン酸アンモニウム濃度，液温，共存イオンの量等によって異なる。一般的には，モリブデン酸アンモニウムの濃度に比べて酸濃度が低く過ぎるとりん酸の存在しない時にもモリブデン酸が還元されてモリブデン青を生成する。これとは逆に酸濃度が高すぎると呈色の生成が遅くなるとともに呈色濃度も低くなる。しかしながら本法による場合，過塩素酸白煙処理後の過塩素酸の残量の違いにより，呈色に著しい影響は与えない。また呈色条件については，硫酸濃度は0.9～1.2N，モリブデン酸アンモニウム量は100～130mg（100mℓ中），硫酸ヒドラジン量は2～5mg（100mℓ中）が適当で，これらの結果から呈色試薬溶液25mℓを用いる。なお 呈色後の安定性は，18時間後も安定である。

(4) 鉄$^{3+}$が多量に共存するときはあらかじめ鉄$^{2+}$に還元しておく，けい酸は過塩素酸白煙処理をして脱水し，けい酸塩として折出させて分離しているので問題はなく，ひ酸は微量でも妨害するので還元して亜ひ酸としておくか，あるいは臭化水素酸を用いて臭化ひ酸としておくか，あるいは臭化水素酸を用いて臭化ひ素として駆除する。（$2H_2AsO_4 + 6HBr = 2AsBr_3 + 6H_2O + O_2$）ひ素単独の場合は，臭化ナトリウムだけでも完全に揮散することが出来るが，多量の鉄塩が共存する場合には，濃塩酸と亜硫酸ナトリウムを同時に加えて反応させなければ完全にひ素の揮散させることは出来ない。しかしこのひ素の妨害程度は，還元剤の種類によって異なり，塩化第一すず還元よりも硫酸ヒドラジン還元の方が少なく，通常の鋼においては問題はない。

(5) 還元して生成したモリブデン青は，低濃度では真溶液のように見えるが，コロイド溶液であり，還元生成物は還元時の酸濃度によって，吸収スペクトルが異なり，過塩素酸が約1Nのときは800～830nm付近において，最大吸収を示し，このものをheteropoly

blue と呼び，それより酸濃度の低い時650～700nmに最大吸収を示しこのものをMolybdenum blue と呼んでいる。特に呈色時の酸濃度については注意を払う必要がある。

(6) 呈色のための加熱温度及び時間について検討した結果，沸騰水溶上では10分以上，沸騰水溶中では鉄50mgで10分，100mgでは20分，加熱板（約300℃）では鉄50mgのとき煮沸後2～3分，鉄100mgのとき3～4分，クロム5%以下では2分間，10%以上では3分間，あるいはりん，クロムが高い試料では5～7分間などの結果が出たので，熱板上では2～10分間と定められたが，1967年のJIS改正にあたり，直接加熱板で呈色させる方法は，JIS法としてふさわしくないとの意見が出て削除されている。

(7) この方法では，呈色試薬中のクロム5mg，ニッケル5mg，モリブデン1mg，バナジウム1mg，コバルト5mg，チタン5mg以上の単独共存はその有色イオンにより正誤差を異えるので，この場合はモリブデン酸アンモニウムを含まない呈色試薬を加えて，試料溶液を同様に処理したものの吸光度を空試験値として差引き補正する。

(8) ニオブについては，生成したニオブ（タンタル）酸にりんが共沈して負誤差を与える。ジルコニウムも同様に妨害するが5mgまでは支障がないので，通常の試料では考慮する必要はない。ニオブに対しては，ふっ化水素酸で溶解して過剰のほう酸でふっ化水素酸をマスキングする操作では，遊離の過塩素酸は少ない程よい。ほう酸量が2g以下では，ふっ化水素酸のマスキングが不充分になり負誤差を与え，4g以上添加すると未溶解のほう酸が残るので，その添加には注意が必要である。

(9) 本法による図1吸収曲線の一例を示す。

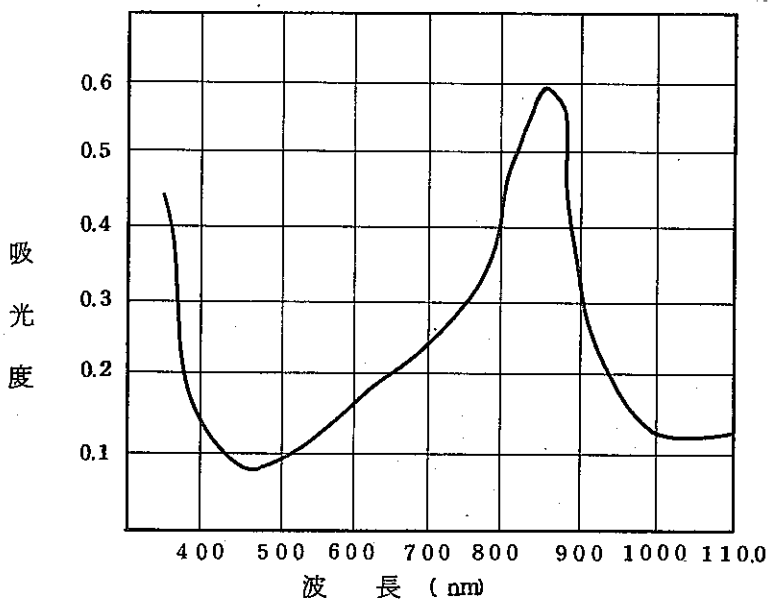
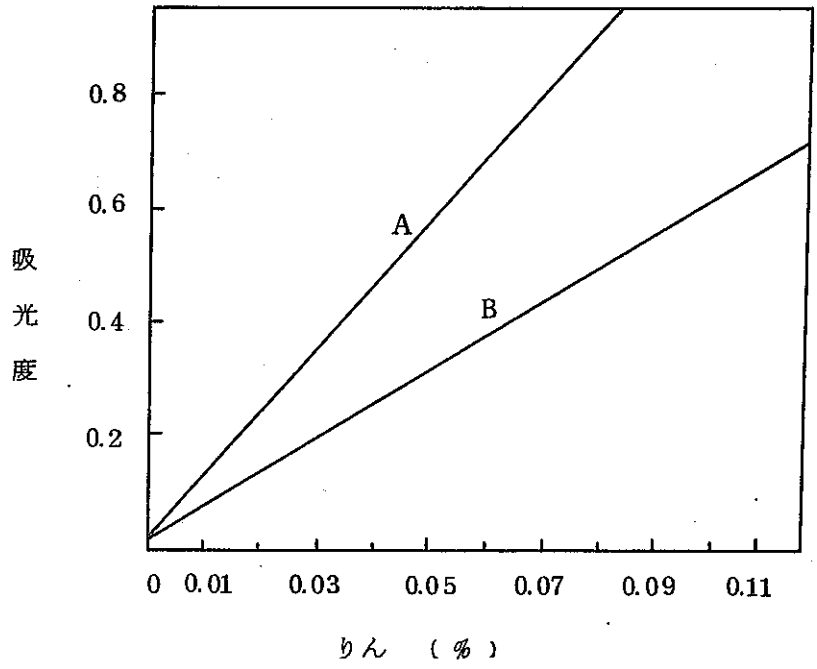


図1 吸収曲線の一例

(10) 本法による図2検量線の一例を次に示す。



ろ光板光度計

波長 800 nm

セル 20 nm

A：試料1 g × $\frac{10}{100}$ 分取

B：試料0.5 g × $\frac{10}{100}$ 分取

図2 検量線の一例

5 いおう（S）

5－1 電量測定法（動燃）

1 要 旨

試料を酸素気流中で高周波誘導加熱により燃焼させ，生成した酸化イオウガスをあらかじめ一定のPHに設定された硫酸ナトリウムと過酸化水素混合吸収液に吸収させる。酸化イオウの吸収によって変化したPHをもとのPHになるまでパルス電流によって定電流電解を行ない，そのときのパルス電流からいおうを定量する。

2 適用範囲

本法は鉄および鋼中の0.0001%～5.0% のいおうの分析に適用できる。

3 試薬および装置

1）吸収液：硫酸ナトリウム（1W/V%）

2）陽極液：硫酸ナトリウム（飽和溶液）

3）比較電極槽液：吸光液100mℓに塩化ナトリウム2～4gを加えたもの。

4）過酸化水素水

5）鉄粉（60メッシュ）：キシダ化学製C・S定量用

6）スズ（60メッシュ）：キシダ化学製C・S定量用

7）装置：国際電気“クーロマチック” VK－3A型

この装置は次の主要部から構成されている。

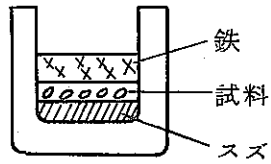
加熱部：出力調節，加熱時間の設定ができる出力1KWの高周波誘導加熱装置および燃焼管からなる。

セル部：生成した酸化イオウの吸収管，硫酸ナトリウム吸収液，PH変化を検出するガラス電極，パルス電流による電気滴定部からなる。

8）高周波加熱ルツボ：けい素質，24φ×23mm

4 操 作

手順および操作	備 考
1 装置の調整	
1）セル部の吸収槽に，吸収液を目盛まで注入する。高周波誘導加熱部，計測部，セル部のスイッチを入れる。	
2）30分以上放置し，装置各部を安定させる。	

手順および操作	備考
3) 取扱説明書の指示通りにPHを説定する。	
2 試料はかりとり	
4) 試料0.5㌘を正しくはかりとる。	
5) 鉄とスズをそれぞれ0.5㌘はかりとりルツボに加える。	5) 試料の調製のしかたは下図に示すようにする。  図1 ルツボ中の試料
3 測定	
6) ルツボを加熱装置に装填し，20〜30秒放置する。	
7) 高周波燃焼装置の“発振”スイッチを押すと同時にセル部“分析”スイッチを押す。計測部放電スイッチを“on”とする。	
8) 発生した酸化イオウを硫酸ナトリウムに吸収させ，その時のPH変化に相当するパルス電流のカウント数を記録する。	8) 1カウントはいおう5×10^{-6}㌘に相当する。
9) 全操作を通じて空試験を行なう。	
4 計算	
10) 次式によりいおう量を求める。 $\text{いおう}(\%)=\frac{A-B}{W}\times10^{-4}$ A：試料カウント数 B：空試験カウント数 C：試料量（㌘）	

5　解　　説

1）本装置は電気分解におけるファラデー法則を応用し，いおう含有量を電気量に置換し分析を行なうものである。

試料を酸素気流中で燃焼し，生成した酸化イオウガスをあらかじめ一定のpH値〔A〕に設定された硫酸ナトリウム一過酸化水素混合吸収液に吸収させると次式の反応により吸収液のPHは〔A′〕となる。

$Na_2SO_4 + H_2O_2 + H_2O + SO_2 + SO_3$

$\longrightarrow Na_2SO_4 + 2H_2SO_4$

（ただし，PH＝〔A〕は硫酸酸性液）

硫酸ナトリウム一硫酸混合溶液を電気分解し，再びpH＝〔A〕に復帰するのに要する電気量を測定する。電気分解はパルス電流で行なう。各パルスの電気量は一定に保たれているので，カウンターでその数を計数することにより，電気量の総数がデジタル表示される。パルス1個の電気量は 3.0098×10^{-3} クーロンで，イオウ 0.5×10^{-6} gに相当する。

2）拾試料の分析

分析試料と同様に調製した拾試料数個を，分析手順に従って操作し装置全体を安定させる。

3）分析試料やルツボはピンセットで扱い，手でさわらぬこと。

4）分析カウント数は1500〜2000　カウント以下とする。

5）放電開始時間の設定はセル部カンガルポケット内のCO_2タイマーにて行なう。燃焼が開始してから放電が開始されるまでの時間内で一度吸収されたCO_2ガスは，ほぼ完全に系外に再放出される。

（岡　本）

5−2　電量測定法（神鋼）

1　要　　旨

高周波炉にて試料を酸素気流中で加熱し，含有する硫黄をSO_2及びSO_3として抽出しキャリヤーガス（酸素）で吸収液に導入する。導入されたSO_2及びSO_3は吸収液中の過酸化水素により硫酸となり，液の水素イオン濃度（pH）が変化する。そこで元のpH値となるまで一定電気量のパルスにて電解し，pH復帰に要した電気量を計数する。

2　適用範囲

本法はステンレス鋼中の硫黄含有率0.001%以上の試料に適用する。

3　試薬及び装置

1）金属すず（粒状）

2）純鉄（粒状）

3）吸収液：無水硫酸ナトリウム（Na_2SO_4）10gをかき混ぜながら水1ℓに溶解する。

4）陽極液：装置の陽極槽の印まで水を入れかき混ぜながら無水硫酸ナトリウム30gを添加して溶解する。

5）比較電極液：3）で調製した吸収液100mℓに2～4gの塩化ナトリウムを添加し溶解後，装置の印まで入れる。

6）過酸化水素水

7）酸素（99.5V／V%）

8）ルツボ（フリケンタイトSI）

9）ルツボキャップ（コランダム）

10）シリグラスファイバー9ミクロン

11）クーロマチックS分析装置VK3A型（国際電気製付図参照）：高周波燃焼部，吸収セル部，電量測定部より成る。

4　操　作

手順及び操作	備　考
1　試料はかり取り	
1）試料0.5000g，純鉄0.500g，及び金属錫0.5gをはかり取り，それぞれ薬包紙に包んでおく。	1）装置取り扱い説明書に従って計測部の電源を入れ，酸素ガス，冷却水を流すなど運転準備を行い，装置を安定させておく。分析試料やルツボはピンセットやルツボバサミで扱い，手でさわらぬこと。
2　PH設定	
2）装置が安定したら吸収液のPH設定を行う。	2）3時間に1度繰り返すことが望ましい。
3　測　定	
3）ルツボに試料，純鉄，金属錫をこの順で層状に入れ，キャップをする。	3）予め高周波の発振タイマを6分にセットし，炉の主電源スイッチを入れておき約30分程度放置しておく。捨試料として純鉄1.0gをルツボに入れ，キャップをし分析操作を行う。（この場合の燃焼時間は6

手順および操作	備考
	分とする。) この操作を2回行い各部の温度を安定させる。
4) 炉にルツボを挿入し，高周波を発振させる。やがてPHメーターは大きく振れ，設定時間後に放電が開始し，PHメーターは零に近づき，やがて終点指示パイロットが点灯する。この時のカウンターに表わした数字を記録する。	4) 硫黄含有率0.030%の試料(1.0000g 普通鋼)を用いて分析し，カウンターの数字が600±7カウントとなる様試料重量補正スイッチ(較正ダイヤル)を調整する。
5) 予め作成した検量線より，試料中の硫黄含有率を読み取る。	5) 検量線は分析のつど作成する。

5 検量線の作成

1) 硫黄含有率既知のステンレス鋼標準試料を用いて4操作1.1)以降の操作を行い硫黄含有率とカウント数との関係線を求め検量線とする。

6 解　説

1) 本法は三社分析技術研究会提出資料(ステンレス鋼中の分析方法：神鋼)に基いて作成した。

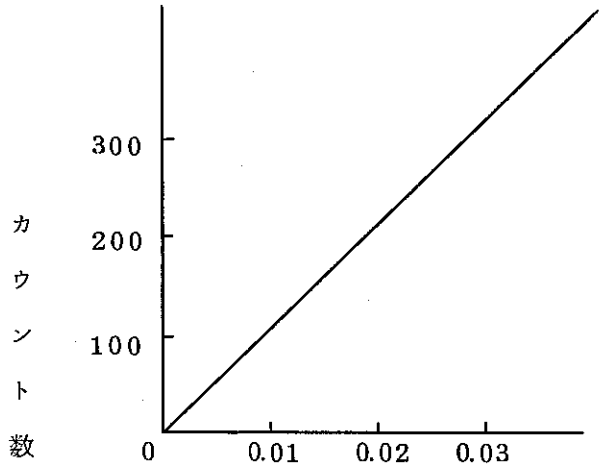
2) 本法の原理は，電気分解におけるファラデーの法則を応用し，硫黄含有量に置換して分析を行うものである。

試料を酸素気流中で燃焼させ生成した酸化硫黄ガスを予め，一定のPH値に設定された $Na_2SO_4+H_2O_2$ 混合吸収液に吸収させると次式の反応により吸収液のPHが変化する。

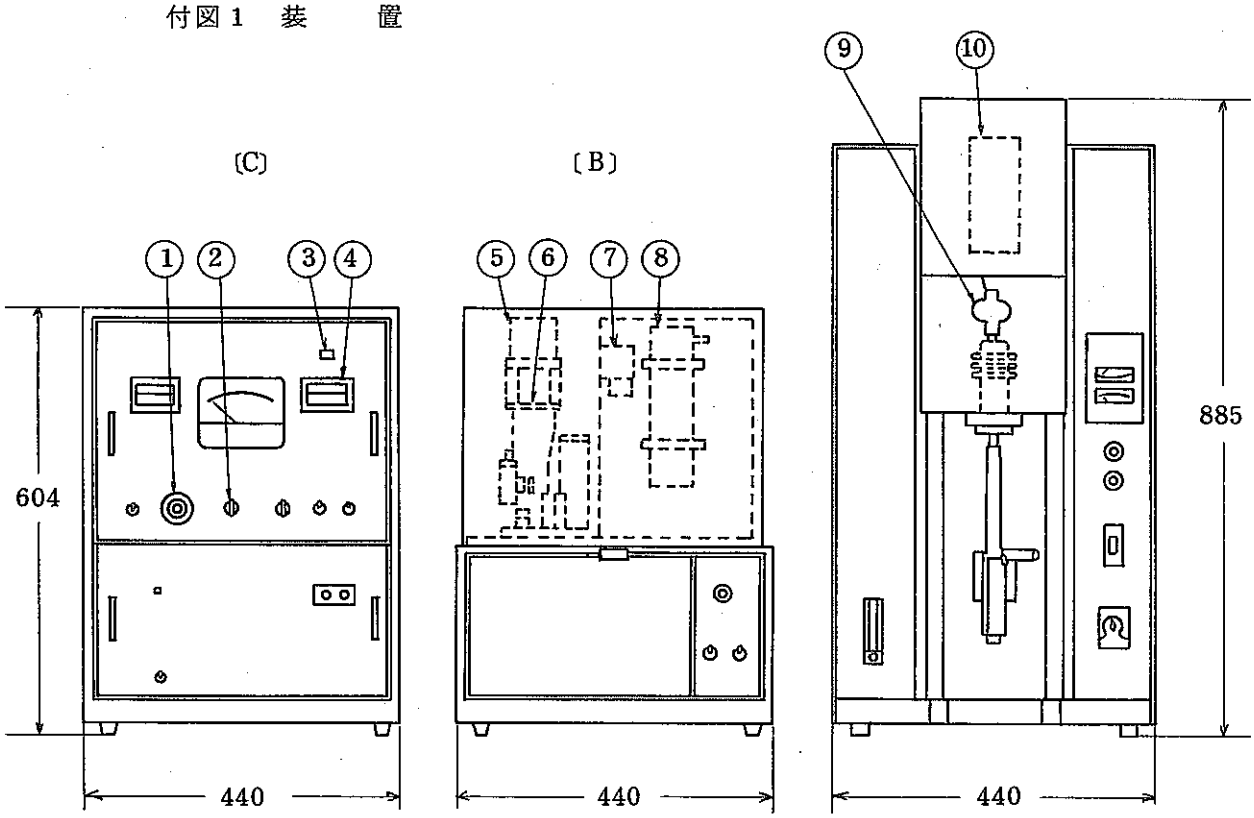
$$Na_2SO_4+H_2O_2+SO_4 \rightarrow Na_2SO_4+H_2SO_4$$

反応した吸収溶液を電気分解し再び設定PHに復帰するのに要する電気量を測定する。電気分解はパルス電流で行い，各パルスの電気量は常に一定に保たれているのでカウンターで，その数値を計数することにより電気量の総計が直ちにディジタル表示される。パルス1個の電気量は硫黄 0.5×10^{-6} gに対応する様に設定されている。

3) 検量線の1例を示す。



付図1　装　　置



奥行　672（最大）
単位　mm

〔C〕測　定　部

① pH設定ダイヤル

② 試料重量補正スイッチ（較正ダイヤル）

③ 分析終了表示ランプ

④ カウンター

〔B〕セ　ル　部

⑤ スターラー

⑥ 吸収セル

⑦ H_2O_2 槽

⑧ 冷　却　管

〔A〕高周波燃焼装置

⑨ 特殊燃焼管

⑩ 還流式洗滌管

5 −3　燃焼中和滴定法（住金）

1　要　旨

試料を酸素ガスガス気流中で高温に熱し，全硫黄を酸化して，亜硫酸ガスなどとし，モリブデン含有率１％以下の試料の場合は，過酸化水素水に吸収させて硫酸とし，水酸化ナトリウム標準溶液で滴定する。モリブデン含有率１％以上の試料の場合は，過酸化水素水及びイソプロピルアルコールに吸収させて硫酸とし，アルセナゾⅢを指示薬としてバリウム塩標準溶液で滴定する。

2　適用範囲

本法は，鋼中の硫黄含有率0.005％以上の試料に適用する。

3 試薬及び装置

1）吸収液（過酸化水素水（0.1％）

過酸化水素水（３０％）3.5$m\ell$を１０００$m\ell$にうすめる。この溶液は，微量の酸を含むことがあるので，使用の都度水酸化ナトリウム標準溶液で正確に中和して用いる。

2）N／１００水酸化ナトリウム標準溶液

水酸化ナトリウム0.4gを水約５００$m\ell$に溶解し，メスフラスコ（容量１０００$m\ell$）に移し入れ，水酸化バリウム（飽和約４％溶液）１$m\ell$を加えたのち，水で標線までうすめてよく振り混ぜる。この溶液の力価標定には，硫黄含有率既和の標準試料を用いて本法に準じて操作し，次の式から水酸化ナトリウム標準溶液１$m\ell$の硫黄相当量(g)を求める。この際用いる標準試料は，分析試料と同鋼種，同含有率のものを用いることが望ましい。

$$f = \frac{S}{V}$$

ここにf：N／１００水酸化ナトリウム標準溶液１$m\ell$の硫黄相当量(g)

V：N／１００水酸化ナトリウム標準溶液の使用量（$m\ell$）

S：標準試料の硫黄量(g)

3）メチルレッド，メチレンブルー混合溶液

メチルレッド0.125gとメチレンブルー0.083gをエチルアルコールに溶解し，エチルアルコールで１００$m\ell$にうすめる。

以上1），2），3)はモリブデン１％以下の試料に適用する。

4）吸収液

過酸化水素水（３０％）3.5$m\ell$を水を用いて２００$m\ell$としたのち，イソプロピルアルコール８００$m\ell$，酢酸１０$m\ell$と合せてよく混合する。なおこの溶液１００$m\ell$を吸収びんに取り，アルセナゾⅢ指示薬0.1$m\ell$を加えたのち，N／２００バリウム塩標準溶液で滴定し，

空試験としての硫黄を消去したのち使用する。

5) N／200バリウム塩標準溶液

酢酸バリウム$Ba(CH_3COO)_2$ 0.6387g と酢酸鉛$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ 0.190gをメスフラスコ（容量1000mℓ）にとり，水200mℓ及び酢酸3mℓに溶解したのちイソプロピルアルコールを用いて標線までうすめてよく振り混ぜる。この溶液の力価標定には，硫黄含有率既知の標準試料を用いて本法に準じて操作し，次の式からバリウム塩標準溶液1mℓの硫黄相当量(g)を求める。この際用いる標準試料は，分析試料と同鋼種，同含有率のものを用いることが望ましい。

$$f = \frac{S}{V}$$

ここにf：N／200バリウム塩標準試料1mℓの硫黄相当量(g)

V：N／200バリウム塩標準溶液使用量（mℓ）

S：標準試料の硫黄量(g)

6) アルセナゾⅢ指示薬

アルセナゾⅢ 0.2gを水100mℓに溶解し，一夜間放置したのち上澄液をかつ色びんに入れて保存する。

以上4)，5)，6)は，モリブデン含有率1％以上の試料に適用する。

7) 助燃剤

金属銅：一般に市販されている炭素，硫黄定量用金属銅または，電解銅板（純度99.9％以上）を細かく切削している。（電解銅板は，温硝酸（1＋1）で酸洗してスケール層を除いたのち，充分水洗し，アルコールで脱水乾燥したのち細かく切削する。）

8) 酸素貯蔵タンク

酸素ボンベより酸素を貯蔵する。

9) 酸素洗浄装置（図1参照）

使用する酸素中に含まれる硫黄定量に有害なものを除き，清浄乾燥することを目的とするもので，クロム酸飽和硫酸溶液（硫酸比重1.82）を入れた洗びん(a)，固体水酸化ナトリウムまたはソーダ石灰を詰めた搭(b)，硫酸（比重1.82）を入れた洗びん(c)および活性アルミナを詰めた搭(d)を順次連結したものとする。

10) 燃焼炉

燃焼炉(f)は，電流を調節して温度を加減でき，炉の中央部において長さ約200㎜を一定温度を保つことができ，かつ1450℃にて常用し得るものとする。高温度計によって燃焼管真上の温度を測定する。炉には長さ約650～700㎜ 内径24㎜の磁製燃焼管(e)を入れ，炉壁より40～60㎜(h)を突き出させ，管の先端に硬質ガラス製キャップ(g)をはめ，

これをバネで炉壁に締め付けるものとする。

11）磁器燃焼管（図２参照）

磁器燃焼管及び硬質ガラス製キャップは，ほこり（挨）などの付着物を水で充分洗浄して取り除き，乾燥したのち用いる。なお本品は共通すり合せの硫黄定量用器具として一般に市販されている。

12）磁器ボート磁器カバー（図３参照）

磁器ボート(J)は，長さ約８０㎜，外巾約１５㎜，高さ約１２㎜のものを用いる。これに適合する長さ約６０㎜の磁器カバーを用いる。

13）吸収びん

吸収びん(i)は，吸収液1)を用いる場は約４０$m\ell$，吸収液4)を用いる場合は約１００$m\ell$の入いる吸収容器即ち容量１００$m\ell$，１５０$m\ell$のものを用いる。

単位 mm

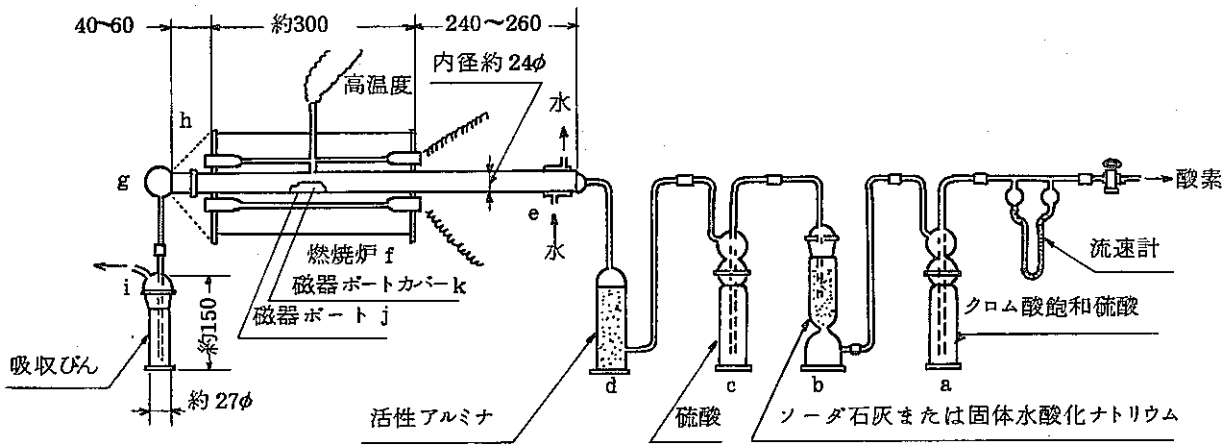


図1　鉄および鋼中の硫黄定量装置（燃焼法）

単位 mm

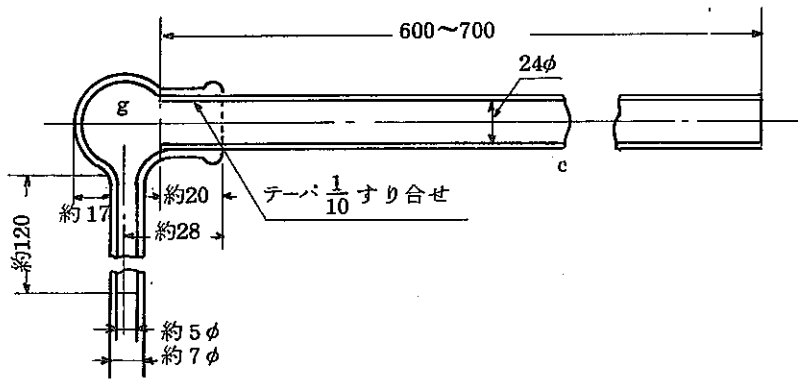


図2　燃焼管詳細図

単位 mm

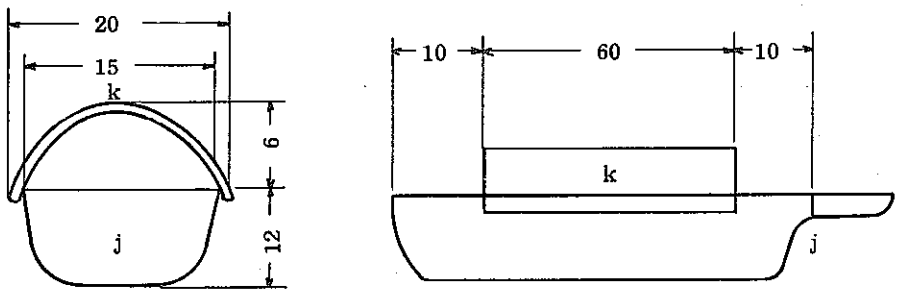


図3　磁器ボートおよび磁器ボートカバー

4　準備操作

手順および操作	備考
1. 燃焼管加熱	
1）管内温度を1450℃とする。	1）磁器燃焼管の内壁が酸化鉄などで汚染している場合は，使用前に充分洗浄し，著しく汚染されて酸化鉄の除去が充分出来ないときは，更新する必要がある。
2　硬質製ガラスキャップの取り付け	
2）すり合せをしたガラスキャップを，燃焼管の先端に取り付ける。	2）ガラスキャップの取り付けには万一を考慮して，ニクロム線のバネなどで完全に締め付けておく。ガラスキャップと磁器燃焼管との気密が不完全な場合は，使用前にカーボランダムなどで気密を完全にするようにすり合せをしておく。 ガラスキャップは定量ごとに，洗浄乾燥したものを使用する。
3　気密試験	
3）燃焼管にゴムせんをそう入して，次にガラスキャップの先端にゴム管をつなぎピンチコックを閉る。	3）この試験で酸素が流れなくなったときは，気密は完全である。 酸素の止らないときは，燃焼管に通じたゴムせんをはずし，酸素のコックを開いた状態でゴムせんの先端を押えて酸素の状態を確める。 (a)　酸素の止まる場合は，燃焼管の破損か，ガラス製キャップの接続が不完全かである。 (b)　止らない場合は，コックからゴムせんに至る間，即ち酸素清浄装置及びその箇所を探し，気密が完全になってから次の操作に移る。
4　空通し	
4）管内温度1450℃で，酸素約1500	4）新しい燃焼管を使用したときは，1450

手順および操作	備考
mℓ／minで，約10分間空通しを行ない燃焼管内を清浄にする。	℃で30分間酸素を毎分1500mℓ以上の速度で送入し，空焼きを行なう必要がある。
5　空試験	
5）分析操作の手順に従って空試験を行なう。	5）空試験は，助燃剤を用いないときは，空の磁器ボート及びボートカバーで，また助燃剤を用いるときは，同量の助燃剤を入れた磁気ボートとカバーを用いて行う。

分析操作

手順および操作	備考
1　試料はかりとり	
1）試料を磁気ボートにはかりとり，磁気ボートカバーをボートの中央部にかぶせる。	1）試料はかりとり

硫黄含有率(%)	試料はかりとり量(g)
0.1未満	1.000
0.1以上	0.500

実際試料を分析する前に，標準試料で必らずチェックする。
試料は出来るだけ薄片を使用する。
磁器ボート及び磁器ボートカバーは，原則として予め1450℃の酸素気流中で10分間加熱したのち，デシケーター中に保存したものを使用する。
試料をボートにはかりとる際には，なるべくボート前方に入れ，後方約20cmを明けておき，連続して平均に広げる。高合金鋼のように燃焼しにくい試料には，助燃剤として金属銅を試料1gにつき0.3～1gの割合で使用し，試料の上に平均に散布する。
助燃剤として使用する金属鋼は，硫黄含有率の少ないもので，出来る限り薄片とし

手順および操作	備考
	たものを使用する。また使用前に空試験を行なう。
2　吸収びん連結	
2）吸収びんに吸収液1)40mℓ。（モリブデン含有率1％以下の場合）または2)の吸収液100mℓを（モリブデン含有率1％以上の試料の場合）入れ，ガラスキャップに連結する。	2）ガラスキャップと吸収びんをつなぐゴム管は，高温の酸素が流れるためにゴムが熱で損傷し易いために使用の都度よく注意して，弾力が弱くなるなど異状を呈したら事前に取替える注意が必要である。
3　試料ボートそう入	
3）ボートにはかりとった試料を，そう入棒を用いて燃焼管中央部にそう入して，気密にせんをする。	3）ボートを燃焼管の高温部にそう入したとき，ポンと音を発する場合があれば油脂の付着か，他の有機物の混入と考えてよい。一応分析値に影響があるものと考えて再分析する必要がある。
4　燃　焼	
4）試料はそのまゝ1分間加熱する。もしこの間に吸収液が上昇し始めたならば，吸収液が常に元の位置にあるようにわずかずつ酸素を送入する。	
4）吸収液4)のモリブデン1％以上含有する場合は，試料をそう入後直ちに酸素毎分100mℓを約1分間送入する。	4）試料そう入後直ちに酸素を少量づつ送入して，ほぼ燃焼完了まで続けなければ吸収液の逆流が行り引火の危険性がある。
5）直ちに酸素を1500mℓそう入する。	
6）燃焼完了後同一の酸素の割合で，約2分間送入を続けたのち酸素を止める。	6）燃焼終了の時期は，ガラスキャップの方からのぞき激しい反応が終り，更に白煙ダクトの発生が少ない時を経験からの時期（大体1～2分）を知っておく必要がある。
5　ボート取り出し	
5）燃焼管のゴムせんをはずし，そう入棒でボートを管外に引出す。	5）燃焼管内より赤熱したボートを引出す場合は，素早く引出さねばならない。引出し口で時間を費すと温度差のため，燃焼管が

手順および操作	備考
	破損することがあり，またゴムせんの加熱により誤差の原因となる。試料燃焼後のボート内残さは，滑らかに融解していなければならない。
6　吸収びん，ガラスキャップの取りはずし	
6）吸収びんとガラスキャップを連結した装置より取りはずす。	
7　滴　定	
7）メチルレッド・メチレンブルー混合溶液数滴を（0.2 $m\ell$ ）を加え，N／100水酸化ナトリウム標準溶液で滴定し，赤紫色から緑色となるまで滴定する。	7）滴定の際に用いるビュレットは，ミクロビュレットを用いる。
8）滴定後の吸収液はあらかじめ取り外してあるガラスキャップに入れ，こぼさないように洗浄して元の吸収液びんに移し，再びN／100水酸化ナトリウム標準溶液で赤紫色から緑色となるまで滴定する。	
9）吸収液4)を用いた場合の滴定は，N／200バリウム塩標準溶液で滴定し，紅色から永続性の青紫色となるまで滴定する。	
10）滴定後の吸収液は，あらかじめ取りはずしてあるガラスキャップに入れ，こぼれないように洗浄して元の吸収びんに移し，再びN／200バリウム塩標準溶液で，紅色から青紫色となるまで滴定する。	
8　計　算	
8）硫黄含有率を次の式によって算出する。 $\text{硫黄}(\%)=\frac{V\times f}{W}\times 100$ V：N／100水酸化ナトリウム標準溶液またはN／200バリウム塩標準溶液使	8）空試験値のある場合は，標準溶液使用量（$m\ell$）より，空試験値（$m\ell$）を差引いて計算する。 fは，同鋼種，同含有率の標準試料を用いて，操作を行ない，1 $m\ell$ 当りの硫黄相当

手順および操作	備考
用量（$m\ell$） f：N／100水酸化ナトリウム標準溶液またはN／200バリウム塩標準溶液1$m\ell$の硫黄相当量(g) W：試料はかりとり量(g)	量(g)を求めるのが理想であるが，日常作業においては，含有率の違うものを取扱うので，同鋼種の硫黄含有率既和の標準試料で段階的な標準値のものを数個はかりとり本法に従って操作を行ない硫黄標準値と標準溶液使用量（$m\ell$）の関係線を作成して算出した方が，吸収率との関係で誤差は少ない。

5　解　説

(1)　本法は，試料を酸素気流中で高温に熱し，含有する硫黄を亜硫酸ガスなどとし，吸収液中に導入して，容量法的に硫黄を求める方法で，１９３０年代から初められＪＩＳ法としても採用されている方法であるが，定量条件においていろいろの問題があり，今後に問題は残されている方法であると考えている。

(2)　１９６３年日本鉄鋼協会硫黄小委員会においては，燃焼法の問題点について実験計画をたて，鋼試料について共同実験を行なった結果から，

1.　予熱後，酸素流速は，毎分１５００$m\ell$の割合

2.　ボートカバーを使用

3.　燃焼温度は１４５０℃

4.　高合金鋼では助燃剤として金属銅を用いる。

5.　塩化第二銅は不要である。

などが最適条件として確認されたが，尚重量法に比して低値を示す。標準鋼による補正が必要である。

(3)　モリブデン１％以上含む試料においては，中和滴定法では影響があることから，迅速法としてはよう素滴定法がＪＩＳ法として採用されているが，この方法は，日常作業の分析法としてあまり利用しにくいことから揮散元素の影響は少ないアルセナゾⅢバリウム塩滴定法を用いることにしたが，この方法では，特に高モリブデン含有鋼には簡便である。しかしこの方法も解説１と同様問題は残されている方法である。

(4)　助燃剤として現在未だ充分な実験検討が各界においてもなされていないので，ＪＩＳ法通り金属銅を用いることにした。

(5)　アルセナゾⅢはＵ，Ｔｈ，希土類の比色試薬として用いる場合は大きな影響はないが，

Ba^{++}滴定指示薬として用いる場合Ba^{++}に対するキレート生成定数が小さいために製造ロットによって変色の感度が異なることがあるので購入使用に際し特に注意する必要がある。図4にロット間の吸収曲線の一例を示す。またバリウム塩標準溶液に0.005モル程度の鉛塩を加えることにより，終点の変色を明らかにする。

(6) アルセナゾⅢ－バリウム塩滴定法による揮散元素の影響については，ふっ素0.4％，塩素0.2％迄の共存は影響なく，モリブデンについては全く影響しない。

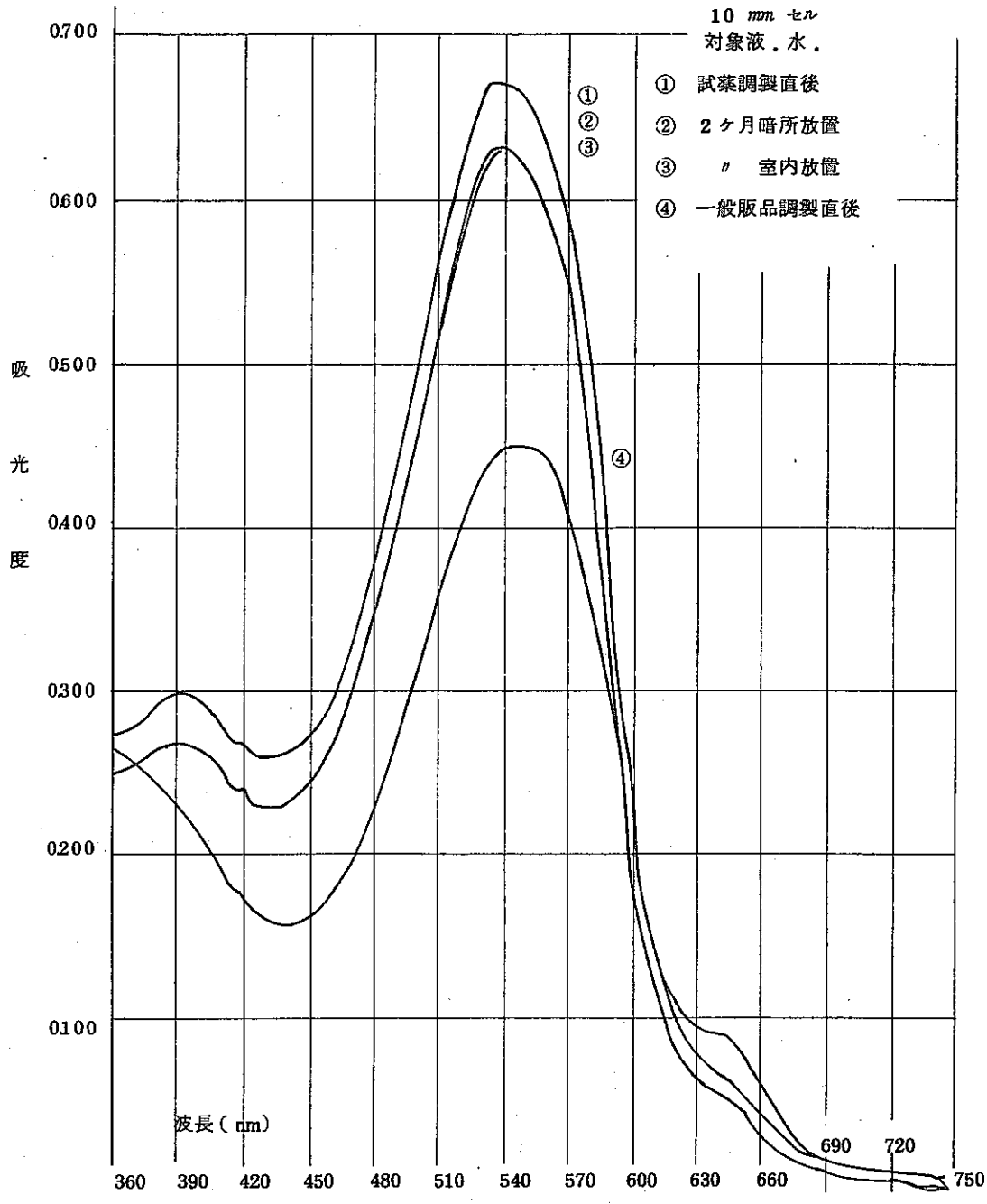


図4 S定量用指示薬
アルセナゾⅢ吸収曲線

6 ニッケル（Ni）

6−1 ジメチルグリオキシム分離定量法（動燃）

1 要 旨

試料を塩酸および硝酸で分解し，残査はろ過し，ろ液にくえん酸を加え，つぎにアンモニア水を加えて弱アルカリ性とし，ジメチルグリオキシム溶液を加えてニッケル・ジメチルグリオキシムを沈殿させたのち沈殿をろ過し，硝酸を加えて溶解したのち酢酸アンモニウムでPHを調節し，Cu−PANを指示薬としてエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム標準溶液で滴定し，ニッケルを定量する。

2 適用範囲

本法は鉄および鋼中のニッケル含有率0.1％以上の試料に適用できる。

3 試薬および装置

1）塩 酸

2）塩 酸（1＋1，2＋100）

3）硝 酸

4）硝 酸（1＋2）

5）アンモニア水

6）くえん酸溶液（50W／V％）

7）酢酸アンモニウム溶液（50W／V％）

8）ジメチルグリオキシム溶液：ジメチルグリオキシム1gをエチルアルコール（95W／V％）100mℓに溶解する。

9）M／50エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム標準溶液（7.444g $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2\cdot 2H_2O$／ℓ）：エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム（以下EDTAと略称）7.5gをはかりとり，水約100mℓに溶解し，水で1000mℓにうすめる。この溶液の力価は，つぎのようにして決める。

標準ニッケル溶液10000mℓをビーカー（300mℓ）にとり，4−2）の分液操作以下の手順に準じて操作し，この滴定量からM／50に対する力価をつぎの式によって決める。

$$F=\frac{f\times 10}{V\times 1.174}$$

ここに，F：M／50 EDTA標準溶液のM／50に対する力価

V：使用したM／50 DETA標準溶液量（mℓ）

f：標準ニッケル溶液1mℓ中のニッケル含有量（mg）

10）標準ニッケル溶液（1mgNi／mℓ）：ニッケル（純度99.5％以上）1.000gをビーカ

ー（５００mℓ）にはかりとり，硝酸（１＋１）約２０mℓに溶解し，硝酸（１＋１）２０mℓを加えて加熱蒸発して白煙を発生させ，冷却後水を加えて塩類を容解したのち，１０００mℓのメスフラスコに移し入れ，水で正しく標線までうすめ，１mℓに１mgのニッケルを含む標準溶液を調製する。

11）Cu－PAN溶液：１－ピリジルアゾ－２－ナフトール（PAN）0.１gと，Cu－EDTA 1.３gをイソプロピルアルコール（５０V／V％），またはジオキサン（５０V／V％）１００mℓに溶解する。あるいは，市販の混合製剤１gをイソプロピルアルコール（５０V／V％）またはジオキサン（５０V／V％）１００mℓに溶解する。

12）ホットプレート付きステアラー：ヤマト科学製マグミキサー　MH－６１型

4　操　作

手順および操作	備　考
1. 試料はかりとり 1）試料をビーカー（３００mℓ）にはかりとる。	(1) 試料はかりとり量 ニッケル含有率(%) / はかりとり量(g) 1 以上 / 0.５００
2. 分　解 2）塩酸２０mℓを加えて加熱分解し，硝酸2mℓを徐々に加えて鉄を酸化し，引き続き加熱して蒸発乾固する。	(2) 酸処理後，溶液中に二酸化けい素，その他の残査を認めないときは，蒸発乾固を省略してもよい。
3. 希釈・分取 3）これに塩酸（１＋１）２０mℓを加えて加熱溶解し，温水約５０mℓでうすめたのち，ろ紙（５種Ｂ）を用いてろ過し，温塩酸（２＋１００）でじゅうぶん洗浄する。ろ液および洗液はメスフラスコ（１００mℓ）にとり，水で正しく標線までうすめ，分取してビーカー（３００mℓ）に移し入れる。	(3) １０％以上のニッケルを含む試料にあっては，ろ液および洗液を１００mℓのメスフラスコに移し適宜に分取して操作する。
4. 沈　殿 4）これにくえん酸溶液（５０％）１０mℓを加え水で３００mℓにうすめ煮沸近くまで加熱し，あらかじめ加熱したホットプ	(4) クロム２％以上を含有する試料には，くえん酸溶液２０mℓを添加する。多量のニッケルを含む試料にあっては，ジメチルグ

手順および操作	備考
レート付きステアラーで攪拌させながらアンモニア水を加えて弱アルカリ性とし，これに試料中のニッケル予想含有量0.01 gにつきジメチルグリオキシム溶液10 mℓの割合で徐々に加え，ニッケルジメチルグリオキシムを沈殿させ，約1分間攪拌する。	リオキシム溶液を加えてニッケルを沈殿させ，しばらく静置したのちこしわける。ただしニッケル含有率の低い試料，または沈殿の生成が不完全であると認めた場合は，数時間静置したのちこしわける。ジメチルグリオキシム溶液による沈殿がニッケルジメチルグリオキシム以外の不純物を含有するおそれがある場合は，この沈殿を塩酸（1＋1）20 mℓに溶解し温水約50 mℓを加え，くえん酸溶液2 mℓを加えたのち，3)の操作手順に準じて再沈殿を行なうことが必要である。この時沈殿を静置する時間は，約10分間でよい。
5. ろ過	
5) 沈殿をろ紙（5種A）でこしわけ，温水で約5回洗浄する。ろ紙上の沈殿は射水してもとのビーカーに洗い落し，硝酸（1＋2）30 mℓを加えて加熱溶解し，これをもとのろ紙に注いで残りの沈殿を溶解し，ビーカー（300 mℓ）にろ過する。さらに少量の硝酸を加えた温水でろ過する。さらに少量の硝酸を加えた温水でろ紙をじゅうぶん洗浄後，ろ液と洗液を数分間煮沸して，ニッケルジメチルグリオキシムを分解する。	
6. 呈色	
6) 水を加えて液量を150 mℓとし，Cu−PAN溶液約5滴を加えて振り混ぜたのち，よくかきまぜながら酢酸アンモニウム溶液を徐々に加え，黄色から赤紫色に変色してから，さらに10 mℓ加える。	

手順および操作	備考
7. 滴定 7) 溶液を煮沸直前まで加熱し，ただちにM／50EDTA 標準溶液で滴定し，最後の1滴で黄色を呈する点を終点とする。 8. 計算 8) ニッケル含有率を，つぎの式によって算出する。 $ニッケル(\%)=\frac{V\times 0.001174}{W}\times 100$ ここに V：M／50EDTA 標準溶液使用量 ($m\ell$) W：試料はかりとり量(g)	(7) 滴定に際しては，ホットプレート付きスターラーを用いるとよい。

5 解説

1) 本法は，「JIS，G1216−1969 鉄および鋼中のニッケル定量方法」を参考に作成した。

2) 沈殿の洗浄は，完全に行なう必要なく，傾斜法で2～3回行なったのち紙上に移す方が迅速でよい。また，沈殿溶解の操作は，ろ紙上からただちに硝酸（1＋2）30$m\ell$を加えて溶解してもよい。煮沸によるニッケルジメチルグリオキシムの分解は，非常に迅速に行なわれる。

3) 滴定時の溶液量は，その時のニッケルイオン濃度と，ニッケルDETAの条件定数（みかけの定数），Cu−PANの変色域などを考慮して，約200$m\ell$程度で行なうようにした。

4) 参考分献

川崎製鉄株式会社技術研究所

鉄共研化分−46（1967）

（大津）

6−2　ジメチルグリオキシム分離定量法（神鋼）

1　要　旨

試料を塩酸及び硝酸で分解する。残さをろ別し，ろ液にくえん酸を加え，次にアンモニア水を加えて弱アルカリ性とし，ジメチルグリオキシム溶液を加えてニッケルジメチルグリオキシム錯体を沈殿させる。この沈殿をろ別後，硝酸に溶解する。EDTA標準溶液を過剰に加え，pHを調節した後，亜鉛標準溶液で逆滴定する。

2　適用範囲

本法はステンレス，及び鉄鋼中のニッケル含有率0.1％以上の試料に適用する。

3　試　薬

1）塩酸，及び塩酸（1＋1，2＋100）

2）硝酸，及び硝酸（1＋2）

3）アンモニア水，及びアンモニア水（1＋1）

4）くえん酸溶液（50W／V％）

5）酢酸アンモニウム溶液（20W／V％）

6）ジメチルグリオキシム溶液：ジメチルグリオキシム1gを水酸化ナトリウム溶液（1W／V％）100mℓに溶解する。

7）M／50EDTA（エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム）標準溶液（7.4444g $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2O$／ℓ）

EDTA 7.5gをはかりとり，水約100mℓに溶解後，水で1000mℓにうすめる。この溶液の力価はつぎのようにして決める。

標準亜鉛溶液20.0mℓをビーカー（300mℓ）にとり，酢酸アンモニウム溶液（20W／V％）15mℓを加え，さらに水を加えて液量を約150mℓとし，アンモニア水を用いてpH 6.0±0.2に調節する。約10分間放置後キシレノールオレンジ溶液2～3滴を加え，M／50EDTA標準溶液で滴定し，最後の1滴で溶液の赤紫色が消える点を終点とする。この滴定量からM／50に対する力価をつぎの式によって求める。

$$F = \frac{f \times 20}{V}$$

ここに，F：M／50EDTA標準溶液のM／50に対する力価

V：使用したM／50EDTA標準溶液量（mℓ）

f：M／50　亜鉛標準溶液の力価

8）M／50　亜鉛標準溶液（1.3074gZn／ℓ）亜鉛（容量分析用標準試薬）1.3074g（亜鉛の表面が酸化しているおそれのあるときは6N塩酸，水，アセトンの順で洗い，

110℃で約5分間乾燥して用いる）を三角フラスコ（300mℓ）にはかりとり，口に漏斗をはめ，塩酸（1＋1）20mℓを加えて溶解し，常温まで冷却した後，1000mℓのメスフラスコに移し，水で正しく標線までうすめる。この標準溶液のM／50に対する力価は標準試薬に表示されている純度をそのまま用いる。

9）キシレノールオレンジ溶液，キシレノールオレンジ（XO）0.1gを水100mℓに溶解する。

4 操　作

手順および操作	備　考
1. 試料はかり取り 1）試料をはかり取り，ビーカー（300mℓ）に移し入れる。	1）試料はかり取り量 ニッケル含有率(%) / 採取量(g) 0.1～0.5 / 3.0 0.5～2 / 1.0 2～5 / 0.5 5～15 / 0.2 15～30 / 0.2 空試験及び標準試料を同時に並行して行い，結果を補正及びチェックする。
2. 分　解 2）塩酸20mℓと硝酸5mℓを加えて加熱分解し，蒸発乾固する。	
3. ろ　過 3）塩酸（1＋1）20mℓを加えて加熱溶解し，温水約50mℓを加える。	
4）ろ紙（5種B）を用いてろ過し，温塩酸（2＋100）で十分に洗浄する。ろ液及び洗液はビーカー（500mℓ）に集める。	4）ニッケル含有率15～30%である場合は，ろ洗液をメスフラスコ（250mℓ）に移し入れ，標線まで水でうすめて，よく振り混ぜた後，ビーカー（500mℓ）に50mℓを分取する。
4. 沈殿生成 5）くえん酸溶液（50W／V%）を加え，水で約150mℓにうすめる。	5）くえん酸溶液添加量は10mℓを加える。なお試料2gはかり取った時及びCr 2%以上含有する試料についてはくえん酸溶液20mℓを添加する。
6）アンモニア水を加えて弱アルカリ性と	

手順および操作	備考
し温水を用いて約300mℓにうすめ，これを煮沸近くまで加温する。	
7) 試料中のニッケル予想含有量0.01gにつきジメチルグリオキシム溶液10mℓの割合で徐々に加え，約1分間溶液をかき混ぜ，ニッケルジメチルグリオキシムを沈殿させる。	
8) 80℃以上で煮沸しない程度の温度で約30分間放置し，沈殿を熟成する。	
5. ろ過	
9) 沈殿をろ紙（5種A）でこしわけ，温水で約10回洗浄する。	9) 温水の代りに酒石酸ナトリウム溶液（1 W/V%）を用いてもよい。ジメチルグリオキシムによる沈殿が，ニッケルジメチルグリオキシム以外の不純物を含有する場合は，この沈殿を塩酸（1＋1）20mℓに溶解し，温水約50mℓを加え，くえん酸溶液（50W/V%）5mℓを加えた後，手順及び操作3，4）以降の操作を行う。
6. 分解	
10) ろ紙上に温硝酸（1＋2）30mℓを徐々に適加して，沈殿を溶解し，さらに温水でろ紙を十分に洗浄する。これらの液をもとのビーカー（500mℓ）に集め，数分間煮沸した後室温まで冷却する。	
7. PH調節	
11) ニッケル予想含有量0.01gにつきM/50EDTA標準溶液10mℓの割合と過剰約3mℓを正確に加えた後，酢酸アンモニウム溶液（20W/V%）15mℓを加え，さらに水を加えて液量を約150mℓとする。	

手順および操作	備考
12）少量のアンモニア水（１＋１）を用い，pHメーターでpH6.0±0.2 に調節する。 8. 滴定 13）約１０分間放置後，キシレノールオレンジ溶液２～３滴を加えた後，よくかき混ぜながらM／５０亜鉛標準溶液で滴定し，最後の１滴で赤紫色を呈する点を終点とする。 9. 計算 $ニッケル(\%) = \frac{[(V_1 \times F) - (V_2 \times f)] \times 0.001174}{W \times A} \times 100$ ここに A：分取比 V_1：M／５０EDTA 標準溶液使用量(mℓ) V_2：M／５０ 亜鉛標準溶液使用量 (mℓ) F：M／５０EDTA 標準溶液のM／５０に対する力価 f：M／５０ 亜鉛標準溶液のM／５０に対する力価 W：試料はかり取り量(g)	

5 解 説

1）本法は鉄共研化学分析分科会提出資料（A−１０７）鉄及び鋼中のニッケル定量方法（川鉄技研）にもとづき，JISG−１２８１，及びJISG−１２１６ を参照して作成した。

2）本法の特長は，終点が明瞭であること，冷時滴定できることである。

3） EDTA 標準溶液添加後の放置時間は，３分以上であればよい。

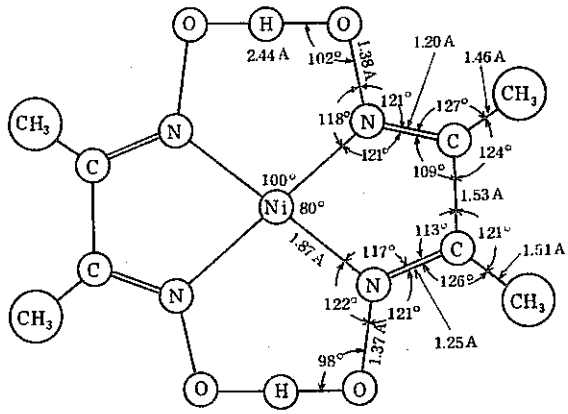
4）滴定の終点はpH 6.0付近で最も明瞭である。pH 5.0付近ではXO自身が黄色から紫色となりpH 7.0付近ではXO添加時から赤紫色を呈する。

5）試料の分解に過塩素酸を用いてもよい。試料をビーカー（３００mℓ）にはかりとり，塩

酸１０$m\ell$，硝酸５$m\ell$を加えて加熱分解後，過塩素酸２０$m\ell$，ふっ化水素酸数滴を加え，引き続き加熱して過塩素酸の濃厚な白煙を発生させる。放冷後温水を加えて塩を溶解し，以下手順及び操作3, 4 ）以降の手順に従って操作しニッケルを定量する。

6） 酸によって分解不完全な試料は手順及び操作2, 2 ）によって酸分解後，ろ紙（５種Ａ）を用いてろ過し塩酸（２＋１００）で洗浄し，ろ液と洗液は主溶液として保存する。不溶解残さは，これをろ紙とともに白金ルツボに移し入れ，強熱してろ紙を灰化する。これに約１０倍量の融解合剤（炭酸カリウム１，炭酸ナトリウム１）を混ぜて融解する。冷却後これを塩酸（１＋１）及び水に溶解して前記主溶液に合わせ，加熱して蒸発乾固する。以下手順及び操作3. 3 ）以降の操作を行ってニッケルを定量する。

7） ニッケル－ジメチルグリオキシム錯体は次の様な構造を持つ。



8） Ｃｕの共存はＮｉ量が多くなる程共沈量が増加するがＣｕ5mgまでは殆どＮｉの定量に影響しない。Ｃｏ共存量１０mg程度まではＮｉの定量を妨害しない。

６－３　ジメチルグリオキシム分離定量法（佳金）

１　要　旨

試料を塩酸及び硝酸を加えて分解し，酒石酸を加えアンモニア水で弱アルカリ性とし，ジメチルグリオキシムを加えてニッケルジメチルグリオキシムを沈殿させたのち，この沈殿をろ過し硝酸で溶解後，酢酸アンモニウムでＰＨを調節，Ｃｕ−ＰＡＮを指示薬としてエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム標準溶液で滴定する。

２　適用範囲

本法は，鋼中のニッケル含有率0.１０％以上の試料に適用する。

３　試薬及び装置

１） 塩　酸

２） 塩　酸（１＋１，１＋２）

3）硝　酸

4）硝　酸（１＋１，１＋２）

5）アンモニア水

6）塩化ナトリウム（備考で使用）

7）炭酸ナトリウム（　　〃　　）

8）炭酸カリウム　（　　〃　　）

9）臭素酸カリウム（　　〃　　）

10）酒石酸溶液（５０W／V％）

11）クエン酸溶液（５０W／V％）（備考で使用）

12）酢酸アンモニウム溶液（５０W／V％）

13）ジメチルグリオキシム溶液（1W／V％）

ジメチルグリオキシム１０gを水酸化ナトリウム溶液（1W／V％）１０００$m\ell$に溶解する。

14）M／５０エチレンジアミン四酢酸ニナトリウム標準溶液，エチレンジアミン四酢酸ニナトリウム（以下EDTAと略す）7.５gを水約１００$m\ell$に溶解し，水で１０００$m\ell$にうすめる。この溶液の力価は次のようにして決める。

標準ニッケル溶液２０$m\ell$を正確にビーカー（容量３００$m\ell$）にとり，手順および操作８以降に準じて行ない，この滴定量からM／５０に対する力価を次の式から算出する。

$$F=\frac{f\times 20}{V\times 1.1774}$$

ここにF：M／５０EDTA 標準溶液のM／５０に対する力価

V：M／５０EDTA 溶液使用量（$m\ell$）

f：標準ニッケル溶液１$m\ell$に対するニッケル量（mg）

あるいは，M／５０亜鉛標準溶液２５$m\ell$を正確にビーカー（容量４００$m\ell$）にとり，水約７５$m\ell$を加え，水酸化ナトリウム溶液（１０W／V％）で中和したのち，アンモニア性塩化アンモニウム緩衝溶液（塩化アンモニウム７gとアンモニア水５７$m\ell$を加え，水で１００$m\ell$にうすめ密せんしてたくわえる。ＰＨ１０）２$m\ell$を加えたのち，エリオクロムブラックT溶液（エリオクラムブラックT 0.２gとトリエタノールアミン１５$m\ell$とエチルアルコール（９５V／V％）５$m\ell$に溶かしかつ色びんに保存する）３滴を加え，M／５０EDTA 溶液で赤色から青色になった点を終点とする。

$$F=\frac{V_1\times f}{V_2}$$

ここにF：M／５０EDTA 標準溶液のM／５０に対する力価

V_1：M／５０EDTA 亜鉛標準溶液使用量（$m\ell$）

V_2：M／50EDTA 溶液使用量（mℓ）

f ：M／50 亜鉛標準溶液の力価

その他備考で使用するムレキサイド，XOを指示薬とする場合は，備考に記入した操作を行い，M／50EDTA 標準溶液のM／50 に対する力価を求める。

15）M／50 亜鉛標準溶液（1.30749 ^{Zn}／mℓ）

金属亜鉛（99.995％以上容量分析用標準試薬）1.30749（亜鉛の表面が酸化している恐れのあるときは塩酸（1＋1），水，アセトンの順で洗い，110℃で5分間乾燥して用いる）を三角フラスコ（容量300mℓ）にはかりとり，口に漏斗をはめ，塩酸（1＋1）20mℓを加えて分解し，冷却したのち1000mℓにうすめ標準亜鉛溶液とする。この標準溶液のM／50に対する力価は，標準試薬に表示されている純度そのまゝを用いる。

16）標準ニッケル溶液（1mgNi／mℓ）

金属ニッケル（純度99.9％以上）1.0000gをビーカー（容量500mℓ）にはかりとり，硝酸（1＋1）20mℓを加えて静かに加熱分解し，硫酸（1+1）20mℓを加えて加熱蒸発して白煙を発生させる。冷却後水を加えて塩類を溶解したのち，メスフラスコ（容量1000mℓ）に移し入れ，水で正しく標線までうすめる。

17）Cu−PAN溶液

1−ピリジルアゾ−2ナフトール（PAN）0.1gとCu−EDTA1.3gをイソプロピルアルコール（75V／V％）またはジオキサン（50V／V％）100mℓに溶解する。あるいは市販の混合剤1gをイソプロピルアルコール（75V／V％）またはジオキサン（50V／V％）100mℓに溶解する。

18）EBT溶液

エリオクロムブラックT 0.5g及び塩酸ヒドロキシルアミン4.5gをエチルアルコールに溶解し，100mℓとする。この溶液は約6ケ月間使用することが出来る。

19）ムレキサイド混合剤

ムレキサイド0.5gを乾燥した塩化ナトリウム50gとをメノウ乳鉢で充分混合して均一とする。

20）XO溶液（0.1W／V％）

キシノールオレンジ0.1gを水に溶解して100mℓとする。

21）ビーカー（容量300mℓ，500mℓ）

22）メスフラスコ（容量250mℓ）

23）ビュレット（容量25mℓ，50mℓ）

4　操　　作

手順および操作	備　　考
1. 試料はかりとり 1）試料をビーカー（容量５００$m\ell$）にはかりとる。	1）試料はかりとり量 ニッケル含有率(%) / 試料はかりとり量(g) 0.1以上0.5未満 / 2.000 0.5以上2　未満 / 1.000 2　以　上 / 0.500 1）ニッケル含有率５％以上のときは，分取操作備考６）に従う。 1）標準試料を同時に定量して，分析値をチェックする。
2. 分　解 2）塩酸２０$m\ell$を加えて加熱分解したのち，硝酸約３$m\ell$を徐々に加えて鉄などを酸化し，引続き加熱して蒸発乾固する。	2）塩酸２０$m\ell$と硝酸３$m\ell$で分解困難な試料は，王水２０$m\ell$を加えて加熱分解し引続き加熱して，蒸発乾固する。 2）クロム含有率が高い場合は，試料を王水で分解したのち，過塩素酸１０～２０$m\ell$を加え，加熱を続け赤色が重クロム酸が折出したならば，塩酸または塩化ナトリウムを加えクロムを揮散させ，殆んど乾固し熱源より降し冷却したのち，塩酸（１＋１）１０$m\ell$で塩類を溶解し，温水約５０$m\ell$で希釈し，手順及び操作４以降に従う。 2）酸によって分解不完全な場合は，次のように操作する。手順及び操作２）によって酸分解したのち，ろ紙（５種Ｂ）を用いてろ過し，温塩酸（２＋１００）で洗浄し，ろ液と洗液は主液として保存する。不溶解残さは，ろ紙と共に白金るつぼに移し入れ，乾燥灰化したのち約１０倍量の融解合剤（炭酸ナトリウム１，炭酸カリウム１）を加えてよく混合したのち融解する。冷却後

手順および操作	備考
	塩酸（１＋１）及び水にて抽出して，先の主液に合せ，静かに蒸発乾固する。以下手順および操作３に従う。 2）酸で分解したのち，溶液中に二酸化けい素その他の残さを認めないときは，乾固操作を省略してもよい。
3　溶　解	
3）塩酸（１＋１）２０$m\ell$を加えて加熱溶解し，温水約５０$m\ell$でうすめる。	
4　ろ過，洗浄	
4）ろ紙（５種Ｂ）を用いて，ビーカー（容量５００$m\ell$）にろ過する。	
5）温塩酸（２＋１００）で，鉄イオンの認められなくなるまで充分に洗浄する。	
5　沈殿生成	
6）酒石酸溶液（５０W／V％）１０$m\ell$を加え，水で約１５０$m\ell$にうすめ，アンモニア水を加えて弱アルカリ性とする。	6）酒石酸溶液（５０W／V％）の代りに，くえん酸溶液（５０W／V％）を用いてもよい。 6）５％以上ニッケルを含有する試料については，ろ洗液をメスフラスコ（容量２５０$m\ell$）に移し入れ，水で標線までうすめて振り混ぜたのち，ニッケル量が１０～２５$m\g$となるように適宜分取して手順及び操作６）に従う。
7）温水を加えて，液量を約 300$m\ell$とし，煮沸近くまで加熱する。	6）試料はかりとり量２$\g$のとき，またはクロム２％以上を含有する試料では，酒石酸溶液（５０W／V％）を２０$m\ell$～５０$m\ell$を添加する。
8）溶液中のニッケル予想含有量0.０１$\g$につき，ジメチルグリオキシム溶液（１W／V％）１０$m\ell$の割合で徐々に加え，約１分間溶液をかき混ぜ，ニッケルジメチルグリオキシムを沈殿させる。	6）コバルトを含む試料については，弱アンモニア性としたのち，臭素酸カリウム１～３$\g$を加え，温水で液量を約３００$m\ell$とし，よく振り混ぜて液量を約８０℃に約１０分

手順および操作	備考
	間保ち（コバルトを完全に酸化するためで，コバルト含有率が少ない試料の場合は，よく振り混ぜて，臭素酸カリウムが殆んど溶解すればよい。）煮沸近くまで加熱したのち，手順および操作8）以降に従う。
6 ろ過洗浄	
9）沈殿はろ紙（5種A）11cmを用いてろ過し，温水で5～6回洗浄する。	9）ニッケルジメチルグリオキシムの沈殿が少ない場合は，一夜間放置する。 9）ニッケルジメチルグリオキシムの沈殿が不純物を含む場合は，手順及び操作9）で得た沈殿を元のビーカーに移し入れ，塩酸（1＋1）20mℓに溶解し，温水約50mℓでうすめ，酒石酸溶液（50W/V%）2mℓを加えたのち，手順及び操作6以降に従う。
7 溶解	
10）ろ紙上の沈殿を出来るだけ少量の温水で，元のビーカーに洗い落す。	
11）硝酸（1＋2）30mℓを加え，加熱溶解する。	11）ニッケルジメチルグリオキシムの沈殿の分解は，煮沸することにより迅速に行なわれる。
12）これを元のろ紙上より通して，ろ紙に付着した沈殿物を溶解し，ビーカー（容量300mℓ）にろ過する。	
13）温水で充分に洗浄したのち，ろ洗液を数分間煮沸して，ニッケルジメチルグリオキシムを分解する。	
8 滴定	
14）水を加えて液量を約150mℓとする。	
15）Cu-PAN溶液約5滴を指示薬として加え，振り混ぜたのち，よくかき混ぜな	15）酢酸アンモニウム溶液を過剰10mℓ加えることにより，pH4～5で最適条件と

手順および操作	備考
がら酢酸アンモニウム溶液（50W／V%）を徐々に加え，溶液の色が黄色から赤紫色に変ってから，更に10mℓを加える。	なり，特にpHメーターを用いて計ることはない。
16）溶液を煮沸直前まで加熱し，直ちにM／50EDTA標準溶液で滴定し，最後の1滴で黄色を呈する点を終点とする。	16）滴定は，ムレキサイドを指示薬としてM／50EDTA標準溶液で，あるいはXO溶液（0.1W／V%）またはEBT溶液を指示薬としてM／50EDTA標準溶液とM／50亜鉛標準溶液で行なうことが出来る。 ムレキサイドを指示薬として滴定するときは，次のように操作する。手順及び操作10）を行なったのち，硝酸（1＋1）5mℓを加え，加え，加熱溶解し，手順及び操作12）～13）に従って処理し，冷却後酒石酸溶液（50W／V%）2mℓを加えたのち，溶液を振り混ぜながらアンモニア水（1＋1）を加えてアルカリ性とし，水を加えて全量を約100mℓとする。冷水で室温以下になるまで冷却後ムレキサイド指示薬約0.1gを加えて振り混ぜたのち，M／50EDTA標準溶液で滴定し，最後の1滴によって紫色を呈する点を終点とする。試料のニッケル含有率は手順及び操作17）によって算出する。 XO溶液を指示薬として滴定するときは，次のように操作する。手順及び操作14）を行なったのち，この溶液中のニッケル予想量10mgに対し，M／50EDTA標準溶液10.0mℓの割合で加えたのち，更に5.0mℓを過剰に加え，よく振り混ぜながらアンモニア水を溶液の色が青色に変化するまで滴加し，数分間煮沸する。冷却後酢酸ア

手順および操作	備考
	ンモニウム溶液（50W／V%）3mℓを加え，pHメーターを用いて，pH 5.0～5.5に調節し，（塩酸（1＋1）及びアンモニア水（1＋1）で調整する）水で全量を200mℓとし，XO溶液（0.1W／V%）約0.5mℓを加え，M／50亜鉛標準溶液で滴定し，最後の1滴でわずかに紅色を呈する点を終点とする。 EBT溶液を指示薬として滴定するときは，次のように操作する。手順及び操作10）を行なったのち，硝酸（1＋1）10mℓを加え加熱溶解し，これを元のろ紙上より通して，ろ試上に付着した沈殿物を溶解し，ビーカー（容量300mℓ）にろ過する。温水及び温硝酸（1＋10）で数回洗浄したのち，ろ洗液を数分間煮沸してニッケルジメチルグリオキシムを分解する。この溶液のニッケル予想量10mgに対し，M／50 EDTA 標準溶液10.0mℓの割合で加えたのち，更に5.0mℓを過剰に加え，2～3回振り混ぜ，EBT溶液0.1mℓを指示薬として加え，溶液の色が青色となるまでアンモニア水（1＋1）を滴加し（この際pHは8に調節し，液温は30～40℃に保持する必要がある）直ちにM／50亜鉛標準溶液で滴定し，溶液の色が赤紫色を呈するに至った点を終点とする。
9 計算	
17）ニッケル含有率を次の式によって算出する。	17）XOまたは，EBTを指示薬として滴定を行なった場合のニッケル含有率は，次の

手順および操作	備考
$ニッケル(\%)=\frac{V\times F\times 0.001174}{W\times B}\times 100$ ここにV：M／50EDTA標準溶液使用量（$m\ell$） F：M／50EDTA標準溶液のM／50に対する力価 W：試料はかりとり量(g) B：分取比	式によって算出する。 $ニッケル(\%)=\frac{(V_1\times f-V_2)\times 0.001174}{W\times B}\times 100$ ここにV_1：M／50EDTA標準溶液使用量（$m\ell$） V_2：M／50 亜鉛標準溶液使用量（$m\ell$） f：M／50EDTA標準溶液のM／50に対する力価 W：試料はかりとり量(g) B：分取比

5 解　説

(1) 本法は，鉄及び鋼の定量方法JISG1216−1969を参考にして作成したものである。

(2) 本法の反応式は次の如くである。

試料を塩酸で分解し，硝酸を加えて第一鉄を酸化する。

$$Ni+2HC\ell=NiC\ell_2+H_2$$

$$Fe+2HC\ell=FeC\ell_2+H_2$$

$$2FeC\ell_2+3HC\ell+NHO_3=3FeC\ell_3+2H_2O+NO$$

ニッケルは，弱アンモニア性でジメチルグリオキシムによって沈殿するが，同時にアンモニア水で沈殿する鉄，クロム，マンガン等が試料中に存在するとき，これらをマスキングするために酒石酸またはクエン酸を加える。酸性溶液中に酒石酸を加えると，鉄，その他の硫化アンモニウム属の金属は，酒石酸塩を生じ溶存する。これにアンモニア水を加えると金属およびNH_4^+との複酒石酸塩を生じ，アンモニア水に可溶性で沈殿を生じない，酒石酸を加えアンモニア性にした場合沈殿を生ずれば，酒石酸の不足を示すものである。

$$2FeC\ell_3+3C_4H_6O_6=Fe(C_4H_4O_6)_3+6HC\ell$$

$$Fe_2(C_4H_4O_6)_3+3C_4H_6O_6+6NH_4OH=Fe_2(NH_4)_6(C_4H_4O_6)_6+6H_2O$$

(3) ジメチルグリオキシムと金属イオンの反応条件と検出限度を表に示す。

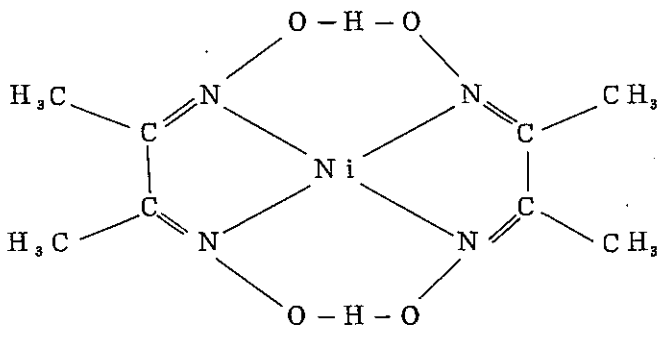
金属イオン	反　応　条　件	結　果	検　出　限　度
Ni	NH_3 性	紅　色	0.16 μg／0.05 mℓ
Fe(Ⅱ)	〃	〃	0.04 μg／0.05 mℓ（酒石酸塩共存）
Bi	〃	黄　沈	14.2 μg／mℓ
Pd	希HCℓ性	〃	−
Pt(Ⅳ)		〃	−
Cu	NaOAc−HOAc性（KIO_4 添加）	赤紫色	0.1 mg／ℓ
Co	NaOAc−HOAc	色	−

(4)　ジメチルグリオキシムを加えて，ニッケルを沈殿させ，鉄，コバルト，銅，その他の元素を分離する。

$$NiC\ell_2 + 2\begin{matrix}CH_3-C=NOH\\ |\\ CH_3-C=NOH\end{matrix} + 2NH_4OH = (C_4H_7N_2O_2)Ni + 2NH_4C\ell + 2H_2O$$

この際多量のコバルト，あるいは銅が共存すると，ニッケルジメチルグリオキシムの沈殿に付着し，ニッケルの沈殿を不完全にするために誤差を生ずる。従ってこのような場合には，沈殿を塩酸に溶解して再沈殿を行なうか，あらかじめこれらの元素と分離しなければならない。

ニッケルジメチルグリオキシムの構造式



鉄鋼中においてニッケルジメチルグリオキシム生成に対して妨害する元素としては，鉄$^{+2}$，銅，コバルトであり，鉄$^{+2}$は硝酸で鉄$^{+3}$に酸化することにより問題はない。銅については，電解法またはアルミニウム還元法などが用いられている。アルミニウム還元法は，硫酸または過塩素酸溶液中（硫酸量約7 mℓ または，過塩素酸10 mℓ／150 mℓに希釈）に金属アルミニウム（99.5％以上）の削片約3 gを加え，煮沸して銅を折出させて分離する。コバルトについては，アンモニア水で中和したのち，酢酸で弱酸性として臭素酸カリウム1～3 gを加え，液温約80℃に保って，コバルト$^{2+}$を酸化してコバルト$^{3+}$にすることに

より，$FeCoC_{12}H_{19}N_6O_6$の生成を完全に防止することが出来る。本反応については，特に酢酸酸性溶液中で行なわなくても，弱アンモニア性で充分コバルトを酸化することが出来るので本文では後者を用いることにした。

(5) キレート滴定法においては，EDTA標準溶液で金属イオンの溶けている試料を直接滴定する場合が多く，この反応はEDTA1モルは常に1原子の金属イオンと結合するから，標準溶液はモル濃度で表わされる。分析試薬として通常用いられているものは，EDTAの2ナトリウム塩で，$Na_2HY, 2H_2O$（分子量372.25）の組成をもっており，比較的水に溶け易く，吸湿性のない白色の粉末で，JIS規格品（K8107）によれば，含量99.5％以上と規定されている。モル濃度の正確な標準溶液を必要とする場合には，80～85℃に5～6時間乾燥したものを用いる。

(6) キレート滴定法で使用する蒸留水や，試薬中に不純物として金属イオンが含まれていると，誤差の原因となる。蒸留水はイオン交換水を用いるとよい。またキレート滴定法は金属イオン及び指示薬に適したpH領域内で行なわれるので，pH緩衝液を用いて試料溶液のpHを調整することから，初めての滴定にあたっては，所定のpHに調整されているかを確めておくことも必要である。

(7) 金属イオン（M^{2+}）の水溶液に極少量のCu-EDTA及びPANを添加すると次の置換反応が起る。

$$M^{2+}+[Cu-EDTA]^{2-}PAN^{2-} \rightleftharpoons [M-EDTA]^{2-}+[Cu-PAN]$$

この反応において，Cu-PANの安定度が比較的高いために，M-EDTAの安定度が，Cu-EDTAのそれよりかなり低くても置換反応は容易に進むわけである。Cu-EDTAの量はCu-PANの赤紫色を呈するのに充分なだけあればよいわけで，いまこの溶液をEDTAで滴定すれば，まずM^{2+}がEDTAと結合し，当量点にてCu-PANから，CuがEDTAによって奪われるため溶液は赤紫色→黄色に変化する。滴定は通常熱時に行なわれる，このCu-PANの溶液は非常に安定で長期間使用することが出来る。

7 クロム (Cr)

7−1 過硫酸アンモニウム酸化−過マンガン酸カリウム滴定法(動燃)

1 要 旨

試料を王水，硫酸およびりん酸で分解したのち，触媒として硝酸銀を加え，さらに過硫酸アンモニウムを加えてクロムを酸化して重クロム酸とする。同時に生成した過マンガン酸を塩酸で分解し，ついで硫酸マンガンを添加する。冷却後，硫酸第1鉄アンモニウム標準溶液を過剰に加えて重クロム酸を還元し，過マンガン酸カリウム標準溶液で過剰の硫酸第1鉄アンモニウムを逆滴定する。

2 適用範囲

本法は鉄，ステンレス鋼およびニッケル基合金中のクロム含有率0.1％以上の試料に適用できる。

3 試薬および装置

1) 王 水

2) 硫酸(1＋4)，硫酸(1＋1)

3) りん酸

4) 塩酸(1＋3)

5) 硝酸銀溶液(0.5％)

6) 過硫酸アンモニウム溶液(25％)

7) 過マンガン酸カリウム溶液(2％)

8) 硫酸マンガン溶液(10％)

9) N／10 硫酸第1鉄アンモニウム標準溶液

硫酸第1鉄アンモニウム〔$FeSO_4(NH_4)_2 \cdot 6H_2O$〕39.22g を水約300mℓおよび硫酸(1＋1)60mℓに溶解し，水で1ℓにする。

10) N／10 過マンガン酸カリウム標準溶液

過マンガン酸カリウム($KMnO_4$)3.16gを水約1050mℓに溶解し，1～2時間静かに煮沸した後，一昼夜暗所に放置し上澄み液をガラスフィルターでろ過して(前後水洗をしない)，かっ色ビンに入れて暗所に保存する。

この溶液の標定は，150～200℃で45～60分間乾燥し，デシケーター中で冷却された，シュウ酸ナトリウム約1gを正しくビーカー(100mℓ)にはかりとり，水約50mℓを加えて溶解した後，メスフラスコ(100mℓ)に移し入れて水で標線までうすめ振り混ぜる。次に20mℓをコニカルビーカー(300mℓ)に分取し，水約200mℓおよび硫酸10mℓを加える。このシュウ酸ナトリウム溶液をかきまぜながら，過マンガン酸カリウ

ム標準溶液の滴定所要量の約２$m\ell$手前までビュレットのコックを全開して滴下する（約２７～２８$m\ell$くらい）。次に５５～６０℃に加温し微紅色が消失した後，引続きかきまぜながら滴定し，約３０秒間微紅色を保つ点を終点とする。次式により過マンガン酸カリウム溶液１$m\ell$当りのクロム相当量(g)を求める。

$$f = \frac{\text{シュウ酸ナトリウムはかりとり量(g)} \times 20/100 \times 0.001734}{\text{過マンガン酸カリウム標準溶液使用量}(m\ell) \times 0.006702}$$

4 操　作

手順および操作	備　考
1. 試料はかりとり 1）試料をコニカルビーカー（３００$m\ell$）に正しくはかりとる。	1）試料はかりとり量 クロム含有率(%)：試料はかりとり量(g) ＜1：2.0 1～3：1.0 3～10：0.5 ＞10：0.2
2. 分　解 2）王水３０$m\ell$を加えて加熱分解する。	2）ニッケル基合金の場合は混酸を用いる。
3. 白煙処理 3）硫酸（１＋４）４０$m\ell$およびりん酸５$m\ell$を加え，加熱を続けて硫酸白煙を発生させる。	
4. 塩類溶解 4）冷却後，水約１５０$m\ell$を加えて塩類を溶解する。	
5. 酸　化 5）硝酸銀溶液（0.5％）１０$m\ell$を加え，加熱して煮沸し始めたら過硫酸アンモニウム溶液（２５％）２０$m\ell$を徐々に加え，約５分間煮沸してクロムを重クロム酸に酸化し，過剰の過硫酸アンモニウムを分解させる。	5）過マンガン酸の呈色のない場合は，過マンガン酸カリウム溶液（２％）を滴下して紅色を呈するようにする。
6）次に塩酸（１＋３）５$m\ell$を一度に加	6）過マンガン酸の呈色，二酸化マンガンの

手順および操作	備考
えて過マンガン酸を分解し，過マンガン酸が分解したら硫酸マンガン溶液（１０%）5$m\ell$ を加え２～３分間煮沸し，発生した塩素を完全に除去する。	沈殿が残存する時は，塩酸（１＋３）をさらに２～３$m\ell$ 加えたのち煮沸して，これを完全に分解する。
6. 冷　却	
7）流水を用いて常温以下になるまで冷却する。	
7. 滴　定	
8）滴定に先立ち，コニカルビーカー（３００$m\ell$）に水約２００$m\ell$を加え，N／１０硫酸第１鉄アンモニウム標溶液２５$m\ell$を正確に加え，ただちにN／10過マンガン酸カリウム標準溶液で，約３０秒間微紅色を保つ点まで滴定する。	8）この操作を２回以上行って，N／１０過マンガン酸カリウム標準溶液の使用量を決めておく。（V_1）
9）次に試料に，N／１０硫酸第１鉄アンモニウム標準溶液２５$m\ell$ を正確に加えて重クロム酸を還元したのち，ただちにN／１０過マンガン酸カリウム標準溶液で，約３０秒間微紅色を保つ点まで滴定する。	9）（V_2）
8. 計　算	
10）クロム含有量を次式によって計算する。 $\text{クロム}(\%)=\frac{(V_1-V_2)\times f}{W}\times 100$ W：試料はかりとり量(g)	

5 解　説

(1) 本法は，「ＪＩＳＧ１２１７−１９６９ 鉄および鋼中のクロム定量方法」を参考にして作成した。

(2) りん酸の使用は，5 mℓ までは定量結果に影響を与えず，炭化物が存在する時は硫酸白煙処理にも有効で，また塩類を水に溶解するとき容易に溶解する。またマンガン量が高いとき二酸化マンガンの生成を防ぎ，過マンガン酸の分解を容易にし，さらに滴定時に第２鉄塩による着色を防止して終点が見やすくなる。

(3) 過硫酸アンモニウムによるクロムの酸化は，溶液の酸濃度が３Ｎ以下で完全であるが，普通２Ｎ程度が最ともよいので液量を約１５０mℓとした。また過硫酸アンモニウム溶液は，マンガンの過硫酸アンモニウム酸化法と共用できるよう２５％とした。添加量は低クロム鋼では１０mℓ で十分であり，高クロム鋼では２０～25mℓ でよい。

(4) 過硫酸アンモニウム溶液を加えてクロムを酸化する時，マンガンも同時に酸化されて過マンガン酸を生成する。過マンガン酸の分解には種々の方法があるが，いずれの方法も分解に長時間を要し，かつ分解が不完全になることが懸念されるので，塩酸（１＋３）5mℓ を一度に加えることにした。マンガン量が高く二酸化マンガンが生成した時は５mℓ では不足なので追加して煮沸し分解させるが，この時間が3 分間以上になると重クロムが分解して低値となるので注意する必要がある。しかし普通のマンガン含有量では５mℓ で十分分解し，またこの程度の添加量では硫酸マンガン溶液５mℓ を加えることによって空試験値を無視する程度に減少できる。硫酸マンガン溶液の使用量は５mℓ が最もよく，多くなると滴定時の終点判別が次第に困難となる。

（酒　井）

7－2　過硫酸アンモニウム酸化過マンガン酸カリウム滴定法（神鋼）

1　要　旨

試料を塩酸及び硝酸で分解し，硫酸，りん酸を加え加熱して硫酸白煙を発生させる。触媒として硫酸銀を加え，さらに過硫酸アンモニウムを加えてクロムを酸化して重クロム酸とする。同時に生成した過マンガン酸を塩酸で分解し，ついで硫酸マンガンを添加する。冷却後，硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液を過剰に加えて重クロム酸を還元し，過マンガン酸カリウム標準溶液で逆滴定する。

2　適用範囲

クロム含有率0.1％以上の試料に適用する。

3　試　薬

1）塩酸，塩酸（１＋３）

2）硝　酸

3）硫　酸（１＋１）

4）りん酸

5）硝酸銀溶液（0.5W／V％）

6）過硫酸アンモニウム溶液（２５W／V％）

7）過マンガン酸カリウム溶液（1W／V％）

8）N／10 硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液〔39.22g $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$／ℓ〕

水約３００mℓに硫酸（１＋１）６０mℓを加え，硫酸第一鉄アンモニウム約４０gを加えて溶解し，水で１０００mℓにうすめる。この溶液の標定は使用の都度，N／10 過マンガン酸カリウム標準溶液で次の様にして行う。

本溶液２５.０mℓを正確に三角フラスコ（３００mℓ）にとり水約２５mℓ，りん酸5mℓを加えN／10 過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定し，微紅色を呈する点を終点とする。

$$f = \frac{F \times V}{25}$$

ここにf：N／10 に対するN／10 硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液の力価

F：N／10 に対するN／10 過マンガン酸カリウム標準溶液の力価

V：滴定に要したN／10 過マンガン酸カリウム標準溶液使用量（mℓ）

9）N／10 過マンガン酸カリウム標準溶液（3.1619g $KMnO_4$／ℓ）

過マンガン酸カリウム約3.3gを三角フラスコ（２ℓ）にはかりとり，水約１０５０mℓを加えて１～２時間静かに煮沸し，一夜暗所に放置する。上澄み液をガラスフィルター

（4G）でこす。（前後に水洗しない）これを約30分間蒸気洗浄したカッ色びんに入れ暗所にたくわえる。この溶液の標定は次の様にして行う。

しゅう酸ナトリウム（標準試薬）を150～200℃で約1時間乾燥し，デシケータ中で冷却した後，2～2.5gを正しくはかりとり，ビーカー（300mℓ）に移し入れ水約150mℓを加えて溶解した後，メスフラスコ（250mℓ）に移し入れ，水で標線までうすめてよく振り混ぜる。25.0mℓを正確にビーカー（500mℓ）に分取し，水約200mℓ，および硫酸10mℓを加え，液温を25～30℃とし，ゆるくかき混ぜながら本品を滴定所要量の約2mℓ手前までビュレットのコックを全開にして注加する。紅色が消えるまで放置後，55～60℃に加温し，さらに本品で30秒間微紅色を呈するまで滴定する。（終点前の0.5～1mℓは1滴ずつ前に加えた過マンガン酸カリウムの色が消えてから加える。）別に水200mℓに硫酸10mℓを加え，55～60℃に加温したものについて空試験を行って補正する。

$$F = \frac{W \times \frac{1}{10}}{V \times 0.006702}$$

ここにW：しゅう酸ナトリウムはかり取り量（g）

V：滴定に要したN／10過マンガン酸カリウム標準溶液使用量（mℓ）

F：N／10に対するN／10過マンガン酸カリウム標準溶液の力価

4　操　作

手順および操作	備　考
1. 試料はかりとり 1）試料をはかりとり，三角フラスコ（500mℓ）に移し入れる。	1）試料はかりとり量 クロム含有率(%) / g ＜1 / 2.0 1～3 / 1.0 3～10 / 0.50 ＞10 / 0.20 空試験及び標準試料を並行して行い，結果の補正及びチェックをする。
2. 分　解 2）水約20mℓ及び塩酸10mℓ，硝酸10mℓを加えて静かに加熱して分解する。分解後，硫酸（1＋1）16mℓと	

手順および操作	備考
りん酸5mℓを加えて加熱を続け，硫酸白煙を約5分間発生させる。	
3. 酸化	
3) 冷却後，温水約150mℓを加え，振り混ぜて塩類を溶解し，加熱し煮沸させる。	3) 過硫酸アンモニウムによるクロムの酸化は溶液の酸濃度が3N以下で完全であり，本法によれば約2Nとなる。
4) 硝酸銀溶液（0.5W／V%）10mℓ及び過硫酸アンモニウム溶液（25W／V%）25mℓを徐々に加え約5分間煮沸する。	4) 過硫酸アンモニウム溶液添加量は低クロム鋼では10mℓで十分である。約5分間加熱することで過剰の過硫酸アンモニウムを分解する。
5) 過マンガン酸カリウム溶液（1W／V%）を溶液が紅色を呈するまで滴加し約5分間煮沸する。	5) この操作でクロムは完全に6価に酸化される。マンガン含有率が高い試料については省略してよい。
4. 過マンガン酸　分解及び塩素の除去	
6) 塩酸（1＋3）5mℓを加えて過マンガン酸を分解し，約3分間煮沸する。	6) 溶液と過マンガン酸の呈色又は二酸化マンガンの沈殿が残存するときは，塩酸（1＋3）をさらに2～3mℓ追加し，煮沸する。煮沸時間が3分以上になると重クロム酸が分解して低値となるので注意する。
7) 硫酸マンガン硫液（10W／V%）5mℓを加え約2～3分間煮沸する。	7) 分解により生じた塩素は正誤差を与えるので加熱して追い出す。
5. 滴定	
8) 流水で室温以下に冷却し，水を加えて約300mℓにうすめる。	
9) N／10硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液を加えて重クロム酸を還元した後，過剰5～10mℓを正確に加える。	
10) 直ちにN／10過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定し微紫色となった点を終点とする。	

手順および操作	備考
6. 計算 11) クロム含有率をつぎの式によって算出する。 $クロム(\%)=\frac{(V_1-V_2)\times 0.001734}{W}\times 100$ ここに V_1：N／10 硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液（f＝1）使用量（$m\ell$） V_2：N/10過マンガン酸カリウム標準溶液（F_{21}）使用量（$m\ell$） W：試料はかりとり量（g）	

5 解説

(1) 本法はJISG1217-1969，JISG1218-1973 及び鉄鋼化学分析全書 新版5（日本学術振興会製鋼第19委員会編，日刊工業新聞社，1963年）を参照して作成した。

(2) りん酸の存在は5$m\ell$までは定量結果に影響を与えず，塩類を水に溶解するときに容易に溶解できること，及びマンガン量が高いときに二酸化マンガンの生成を防ぎ，過マンガン酸の分解を容易にし，滴定時に第二鉄による着色を防止して終点が見やすくなる。

(3) 本法における化学反応式は次の様に説明されている。試料分解後，硝酸銀を触媒として加えさらに過硫酸アンモニウムを加えてクロムを酸化する。

$$Cr_2(SO_4)_3+3(NH_4)_2S_2O_8+8H_2O=2H_2CrO_4+3(NH_4)_2SO_4+6H_2SO_4$$

$$2MnSO_4+5(NH_4)_2S_2O_8+8H_2O=2HMnO_4+5(NH_4)_2SO_4+7H_2SO_4$$

これに塩酸を加えて生成した過マンガン酸を分解し，ついで硫酸マンガンを添加する。

$$2HMnO_4+11HC\ell+AgNO_3+2H_2SO_4=2MnSO_4+AgC\ell+HNO_3+8H_2O+5C\ell_2$$

冷却後硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液を過剰に加えて重クロム酸を還元し

$$2H_2CrO_4+6FeSO_4+6H_2SO_4=Cr_2(SO_4)_3+3Fe_2(SO_4)_3+8H_2O$$

過マンガン酸カリウム標準溶液で過剰の硫酸第一鉄アンモニウムを逆滴定してクロムを定量する。

$$10FeSO_4+2KMnO_4+8H_2SO_4=5Fe_2(SO_4)_3+K_2SO_4+2MnSO_4+8H_2O$$

(4) 過硫酸アンモニウムでクロムを酸化するさい，マンガンも同時に酸化されて過マンガン酸を生成し，これがまたクロムを酸化する。マンガン含量が少ない場合はクロムの酸化が

不十分となることがあり過マンガン酸カリウム溶液を数滴加えてクロムの酸化を完全にする必要がある。銀イオンが存在しない場合は，酸化は極めて緩量であり，これに少量ずつ銀イオンを増すに従い直線的に酸化が促進され，ある限度以上に達すれば数秒間にクロムを完全に酸化できる。硝酸銀の作用はつぎのように説明されている。

$(NH_4)_2S_2O_8 + 2AgNO_3 = Ag_2S_2O_8 + 2NH_4NO_3$

$Ag_2S_2O_8 + 2H_2O = Ag_2O_2 = Ag_2O_2 + 2H_2SO_4$

$Cr_2(SO_4)_3 + 3Ag_2O_2 + 2H_2O = 2H_2CrO_4 + 3Ag_2SO_4$

$2MoSO_4 + 5Ag_2O_2 + 3H_2SO_4 = 2HMnO_4 + 5Ag_2SO_4 + 2H_2O$

過硫酸アンモニウムの分解は相当長時間を要するものであるが，硝酸銀および塩酸の存在においては，短時間で分解し，過剰塩酸も妨害とならないといわれている。

$2(NH_4)_2S_2O_8 + HCl + 2H_2O = 2(NH_4)_2SO_4 + 2H_2SO_4 + HClO_2$

過硫酸アンモニウムでクロムを酸化するときの硫酸濃度は重要な因子であり，硫酸濃度が大なるときは過硫酸アンモニウムは分解してカロー氏酸（H_2SO_5）及び$H_2SO_4 \cdot H_2O_2$を生じ硫酸溶液中で$Cr_2O_7^{2-}$を熱に弱い$HCrO_5$に変化しついで$Cr_2(SO_4)_3$に還元するといわれている。

(5) クロム酸イオンは中性またはアルカリ性溶液で黄色のCrO_4^{2-}として存在し，酸性溶液で赤色の重クロム酸イオン$Cr_2O_7^{2-}$として存在する。この関係は可逆的である。

$2CrO_4^{2-} + 2H^+ = Cr_2O_7^{2-} + H_2O$

このことから本法では酸性であるので4）で述べた反応式は再考すべきとは思われるが，ここでは硫酸第一鉄アンモニウム溶液で滴定する場合の式のみを変更するにとどめる。

$H_2Cr_2O_7 + 6FeSO_4 + 6H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3Fe_2(SO_4)_3 + 7H_2O$

(6) 標準溶液の標定の際の化学反応を以下に記す。

a）過マンガン酸カリウム溶液の標定

$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O + 5O$

$5Na_2C_2O_4 + 5O = 5Na_2SO_4 + 5CO_2 + 5H_2O$

全反応式

$2KMnO_4 + 5Na_2O_2O_4 + 8H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5Na_2SO_4 + 10CO_2 + 8H_2O$

b）硫酸第一鉄アンモニウム溶液の標定

$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5O$

$10FeSO_4 + 5O + SH_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + 5H_2O$

全反応式

$2KMnO_4 + 8H_2SO_4 + 10FeSO_4 = SFe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$

7 −3　過硫酸アンモニウム酸化　過マンガン酸カリウム滴定法（住金）

1　要　　旨

試料を硫酸，りん酸及び硝酸で分解したのち，硝酸銀，過硫酸アンモニウムを加えてクロムを酸化し同時に生成した過マンガン酸を塩酸で分解し，ついで硫酸マンガンを添加する。冷却後硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液を少し過剰に加えて重クロム酸を還元し，過マンガン酸標準溶液で逆滴定する。

2　適用範囲

本法は，鋼中のクロム含有率0.03％以上の試料に適用する。

3　試薬及び装置

1）塩　酸（1＋3）

2）硝　酸

3）硫　酸（1＋4）

4）りん酸

5）王　水

6）硝酸銀溶液（0.5W／V％）

7）過硫酸アンモニウム溶液（2W／V％）

8）過マンガン酸溶液（20W／V％）

9）硫酸マンガン溶液（10W／V％）

10）0−フェナントロリン溶液

0−フェナントロリン一水塩3gを，硫酸第一鉄アンモニウム〔$FeSO_4(NH_4)SO_4 \cdot 6H_2O$〕2.0gを含む水200mℓに溶解する。

11）N／10 硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液

硫酸第一鉄アンモニウム〔$FeSO_4(NH_4)SO_4 \cdot 6H_2O$〕39.22gを水約300mℓに溶解し，これに硫酸（1＋1）60mℓを加え，1000mℓにうすめる。この標準溶液の力価は，使用の都度N／10過マンガン酸カリウム標準溶液でもって検定する。若し正確にN／10でないときは，N／10に対する力価を求め，クロム量の算出に際し，硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液の使用量を補正することが必要である。

12）N／10 マンガン酸カリウム標準溶液

過マンガン酸カリウム3.16gを三角フラスコ（容量3ℓ）にはかりとり，水約1050mℓを加え1～2時間煮沸したのち，一夜間暗所に放置し，上澄液をガラスろ過器（G4）を用いてろ過する。（前後に水洗はしない。）これを30分間蒸気洗浄したかっ色びんに入れ暗所に保存する。この溶液の標定は次のように行なう。

〔標　定〕

しゅう酸ナトリウム（容量分析用標準試薬）を150～200℃で約1時間乾燥し，デシケーター中で冷却したのち，2～2.5gを正しくはかりとり，ビーカー（容量400mℓ）に移し入れ，水約150mℓを加えて溶解したのちメスフラスコ（容量250mℓ）に移し入れ，水で標線までうすめてよく振り混ぜる。25mℓを正確にビーカー（容量400mℓ）に分取し，水約200mℓ及び硫酸10mℓを加え，液温を25～30℃にする。ゆるやかにかき混ぜながら，過マンガン酸カリウム溶液の滴定所要量の約2mℓ手前までビュレットのコックを全開して滴下する。（しゅう酸ナトリウム2gのはかりとりの場合約28mℓ 2.5gはかりとりの場合約34mℓ位いで滴下を止めてよい。）微紅色が消失したのち55～60℃に加温し，よくかき混ぜながら注意く滴定を行ない，終点前の0.5～1mℓは1滴づつ前に加えた過マンガン酸カリウムの色が消えてから加え約30秒間微紅色を保つ点を終点とし，次式によつて過マンガン酸カリウム標準溶液1mℓ当りのクロム相当量を求める。〔別のビーカー（容量400mℓ）に水約200mℓ及び硫酸10mℓを加え，55～60℃に加温して空試験を行なつて補正する。〕

$$f = \frac{\text{しゅう酸ナトリウムはかりとり量(g)} \times \frac{1}{10} \times 0.001734}{\text{過マンガン酸カリウム標準溶液使用量（mℓ）} \times 0.006702}$$

f：過マンガス酸カリウム標準溶液1mℓに相当するクロム量(g)

13）三角フラスコ（容量500mℓ）

14）ビュレット（容量50mℓ）

4　操　作

手順および操作	備　考
1. 試料はかりとり	
1）試料を三角フラスコ（容量500mℓ）にはかりとる。	1）試料はかりとり量 クロム含有率(%) / 試料(g) 1未満 / 2.000 1以上3未満 / 1.000 3以上10未満 / 0.500 10以上 / 0.200
	1）空試験を並行して実施する。
	1）標準試料を同時に定量して分析値をチェックする。
2. 分　解	
2）硫酸（1＋4）40mℓ及びりん酸5	2）タングステンまたはバナジウムを含む試

手順および操作	備考
mℓを加え，加熱分解する。	料は，硫酸（１＋４）４０mℓとりん酸５mℓを加え加熱分解し，硫酸白煙発生近くまで加熱濃縮して白煙を発生させる。（炭化クロムが完全に分解されたかを確める。）
	2）ニッケルなどを多量に含むステンレス鋼等の場合は，王水２０mℓを加えて加熱分解したのち，硫酸（１＋４）４０mℓ及びりん酸５mℓを加え，加熱蒸発し硫酸白煙を発生せしめる。
	2）高炭素鋼あるいは高クロム鋼など，分解後炭化物が残存する場合は，硫酸白煙が発生する近くまで加熱し，これがコロイド状になるまで分解後硝酸で酸化する。またこのとき黒鉛などの残さが認められた場合は，硫酸白煙が発生するまで加熱し，充分に残さを分解する。このようにしてなお分解しない残さは黒鉛であるからこれはろ別する。
	2）ニッケルを多量に含む耐食耐熱超合金鋼のような場合には，王水または塩酸１，硝酸１，水１のように混酸で分解し，過塩素酸１５mℓとりん酸５mℓを加え，過塩素酸の白煙が発生する程度に加熱温度（約２００℃）を保ち，３～４分間加熱を続けて，大部分のクロムを重クロム酸に酸化する。冷却後，温水約１５０mℓを加えて塩類を溶解し，約１分間煮沸して残存する塩素を除去する。以下手順５以降に準じて操作を行う。
3. 酸　化	
3）硝酸約３mℓを加え，煮沸して第一鉄を酸化すると共に炭化物などを分解し，	3）硝酸の添加は，硫酸で完全に分解したのち行う。未分解試料があるときに硝酸を添

手順および操作	備考
酸化窒素などを追い出す。	加すると分解が不可能になり易い。 3) 酸による分解が不完全な試料は，分解後ろ紙（5種B）を用いてろ過し，硫酸（2＋100）で洗浄後残さを白金るつぼに移して，しゃく熱灰化したのち約10倍量のピロ硫酸カリウムを混じて融解する。冷却後少量の硫酸（1＋4）及び水で溶解し，主溶液に合せる。
4. 希釈	
4) 温水を加えて，液量を約150mℓとする。	4) 過硫酸アンモニウムによるクロムの酸化は，3N以下の酸濃度であれば完全であり，通常2Nとなっている。
5. 酸化	
5) 硝酸銀溶液（0.5W／V%）10mℓを加え，加熱して煮沸し初めたら過硫酸アンモニウム溶液（20W／V%）25mℓを徐々に加えて，5分間煮沸する。	5) マンガン含有量が少ない場合は，過マンガン酸カリウム溶液（2W／V%）を溶液が紅色を呈するまで滴加する。 5) 過硫酸アンモニウム溶液の添加量は，低クロム鋼では10mℓでもよいが，通常のクロム鋼では20～25mℓを必要とする。
6) さらに煮沸を2分間続け，過硫酸アンモニウムを分解する。	6) 過硫酸アンモニウムが残存すると，硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液を消費して高値となるので，完全に分解する必要がある。
6. 過マンガン酸分解	
7) 塩酸（1＋3）5mℓを加えて煮沸する。なお不足の場合は，さらに2～3mℓを加える。	7) 塩酸（1＋3）5mℓの添加量で硫酸マンガン（10W／V%）5mℓを用いると，空試験値も無視できる程度となり，ガス分解時間も早い。
8) 完全に過マンガン酸を分解したのち，硫酸マンガン溶液（10W／V%）約5mℓを加えて，2～3分間煮沸する。	8) 硫酸マンガンが多いと，滴定の終点判別が困難となるので注意を要する。 8) 分解により発生した塩素は，煮沸により完全に追出す必要がある。

手順および操作	備考
7. 冷却，希釈	
9) 流水中で室温以下に冷却し，水を加えて液量を約300mℓとする。	9) 0−フェナントロリン溶液を指示薬として，硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液で滴定することが出来る。この場合は液量約150mℓとする。しかしバナジウムを含む試料には適用出来ない。
8. 滴定	
10) N／10 硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液を加えて，重クロム酸を還元したのち，更に5～10mℓを過剰に加える。	10) 溶液の色が橙黄色より完全に青色になってから，過剰5～10mℓを加える。
11) N／10 過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定する。	11) 過マンガン酸カリウム標準溶液の1滴で微紅色を呈する点を終点とする。但しバナジウムを含む場合の滴定の終点は，約1分間過マンガン酸特有の微紅色を保存する点とする。 11) 0−フェナントロリン溶液を指示薬として，硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液で滴定する場合は，次のように操作する。0−フェナントロリン溶液0.25mℓを正確に加え，N／10硫酸第一鉄アンモニウム溶液で滴定し，1滴で溶液が青緑色から赤かっ色に変る点を終点とする。
9. 計算	
12) クロム含有率を次の式によって算出する。 $クロム(\%)=\frac{(V_1-V_2)\times f}{W}\times 100$ ここに V_1：N／10硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液使用量（mℓ） V_2：N／10過マンガン酸カリウム標準溶液使用量（mℓ）	12) 空試験より補正する。 12) 0−フェナントロリン溶液を指示薬として硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液で滴定した場合は，クロム含有率を次の式によって算出する。 $クロム(\%)=\frac{V\times f}{W}\times 100$ ここに

手順および操作	備考
W：試料はかりとり量(g) f：N／10過マンガン酸カリウム標準溶液1 mℓ当りのクロム相当量(g)	V：N／10硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液使用量（mℓ） W：試料はかりとり量(g) f：試料とクロム含有率の近い標準試料を用いて求めた力価。この場合，標準試料2～3ケを同時に行ない係数(f)用と，分析値チェック用とする。

5 解　説

(1) 本法は，鉄及び鋼のクロム定量方法JISG1217−1969，ニッケルクロム鉄合金分析方法JISG1281−1973を参考にして作成したものである。

(2) 本法の反応式は次の如くである。

試料を硫酸で分解し，硝酸を加えて第一鉄を酸化する。

$$6FeSO_4+3H_2SO_4+2HNO_3=3Fe_2(SO_4)_3+2NO$$

硝酸銀を加え，過硫酸アンモニウムでクロムを酸化する。

$$Cr_2(SO_4)_3+3(NH_4)_2S_2O_8+8H_2O=2H_2CrO_4+3(NH_4)_2SO_4+6H_2O$$

$$2MnSO_4+5(NH_4)_2S_2O_8+8H_2O=2HMnO_4+5(NH_4)_2SO_4+7H_2SO_4$$

塩酸を加えて生成した過マンガン酸を分解し，次に硫酸マンガンを加える。

$$2HMnO_4+11HCl+AgNO_3+2H_2SO_4=2MnSO_4+AgCl+HNO_3+8HCl+5Cl_2$$

硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液を過剰に加える。

$$2H_2Cr_2O_6+6FeSO_4+6H_2SO_4=Cr_2(SO_4)_3+3Fe_2(SO_4)_3+8H_2O$$

過剰の硫酸第一鉄アンモニウムをN／10過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定する。

$$10FeSO_4+2KMnO_4+8H_2SO_4=5Fe_2(SO_4)_3+K_2SO_4+2MnSO_4+8H_2O$$

(3) 過硫酸アンモニウムでクロムを酸化する際，マンガンも同時に酸化されて過マンガン酸を生成し，これがまたクロムを酸化する。そこでマンガン含有量が少ない場合は，クロムの酸化が不充分となることがあり，過マンガン酸カリウム溶液を数滴加えてクロムを完全に酸化する必要がある。また銀イオンが共存しないときは，酸化は極めて緩慢でありこれに少量づつ銀イオンが増すに従って直線的に酸化が促進され，ある限度以上に達すれば数秒間にクロムを完全に酸化することが出来る。PhiCi M・Philip：Stahl und Eisen. 1164（1907）は硝酸銀の反応を次のように説明している。

$$(NH_4)_2S_2O_8+2AgNO_3=Ag_2S_2O_8+2NH_4NO_3$$

$$Ag_2S_2O_8 + 2AgNO_3 = AgNO_3 = Ag_2S_2O_8 + 2NH_4NO_3$$

$$Cr_2(SO_4)_3 + 3Ag_2O_2 + 2H_2O = 2H_2CrO_4 + 3Ag_2SO_4$$

$$2MnSO_4 + 5Ag_2O_2 + 3H_2SO_4 = 2HMnO_4 + 2H_2O$$

(4) クロム酸化時の硫酸濃度は，分析結果を左右する重要な因子で，Doring Jh。Doring：Z. anaℓ. Cheme. 111. 49（1939）によれば，硫酸濃度が大きくなるときは，過硫酸アンモニウムは分解してカロー氏酸（H_2SO_5）および$H_2SO_4 \cdot H_2O_2$を生じ硫酸溶液中で$Cr_2O_7^{2-}$を熱に弱い$HCrO_5$に変化し，次いで$Cr_2(SO_4)_3$に還元すると云われている。従って硫酸濃度は3N以下が安全で，通常2N程度が最も多く用いられているので本法は酸化時の液量約150mℓとした。

(5) マンガン含有率が5%以上含まれる試料については，過硫酸アンモニウムでマンガンが酸化され，生成した二酸化マンガンが塩酸（1＋3）で分解することが不可能となる場合があり，定量値に正誤差を与えるので，試料分解時にマンガン含有率に対しりん酸量の添加を増すことにより二酸化マンガンの多量の生成を防止することが出来る。例えばステンレス鋼（18−8）でマンガン10%程度含有する場合にはりん酸約6mℓ程度加剰に加えることにより解決出来る。

(6) 0−フェナントロリンを指示薬として硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液で滴定する場合の，バナジウムの影響は大きく，不純物程度に含まれる試料以外には適用することは出来ない。実験結果の一例を次に示す。

標準値　0.79%

試料はかりとり量(g)	バナジウム添加量μg	硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液使用量mℓ	クロム%
1	0　（%）	5.30	0.79
1	500　（0.05）	5.31	0.79
1	2000　（0.2）	5.53	0.82
1	5000　（0.5）	6.02	0.90
1	10000（1.0）	6.82	1.01
1	15000（1.5）	7.46	1.11
1	20000（2.0）	8.42	1.15

標準値　12.74%

0.2	100　（0.05）	17.03	12.71
0.2	500　（0.2）	17.02	12.70
0.2	1000　（0.5）	17.15	12.80
0.2	2000　（1.0）	17.38	12.97
0.2	3000　（1.5）	17.51	13.07
0.2	4000　（2.0）	17.73	13.23

バナジウム0.05%以上で影響するので，バナジウム含有率には特に注意する必要がある。

8. モリブデン（Mo）

8－1 直接吸光光度法

1. 要　　旨

試料を塩酸および硝酸を用いて分解したのち，過塩素酸白煙処理し，硫酸鉄溶液，チオシアン酸アンモニウムおよび塩化第一すずを加えて生ずるチオシアン酸モリブデン錯塩を波長470nmでの吸光度を測定して，モリブデンを定量する。

2. 適用範囲

本法は鉄および鋼中 0.03 %以上のモリブデンの分析に適用できる。

3. 試薬および装置

1) 王　　水

2) フッ化水素酸

3) 過塩素酸（60%）

4) 硫酸鉄溶液：硫酸第二鉄アンモニウム（特級）10 g を硫酸（1＋1）600 mℓ に溶解し，水を加えて1 ℓ にする。

5) チオシアン酸アンモニウム溶液（10w/v%）：チオシアン酸アンモニウム（特級）100 g を水に溶解し，1 ℓ にうすめる。

6) 塩化第一すず溶液（10w/v%）：塩化第一すず（$SnCl_2 \cdot 2H_2O$）100 g を塩酸100 mℓ を加えて加温溶解し，冷却後水を加えて，かっ色びん中に保存する。

7) 標準モリブデン溶液（1.00 mg/mℓ）：高純度金属モリブデン 1.00 g をはかりとり，塩酸（1＋1）40 mℓ を加えて加熱溶解したのち，水を加えて正しく1 ℓ にする。この溶液を適当に希釈して使用する。

8) 日立分光光度計　100型　ディジタル　セル 10 mm

4. 操　　作

手順および操作	備　　考
1. 試料はかりとり 1) 試料 0.2～0.5 g をコニカルビーカー（300 mℓ）にはかりとる。 2. 分　解 2) 王水20 mℓ およびフッ化水素酸1滴を加えて加熱分解する。	1) 試料はかりとり量 Mo含有量（%）／はかりとり量(g) 1.3　未満／0.50 1.3～3.3／0.20

手順および操作	備　　考
3) 過塩素酸20mℓを加え加熱濃縮を続け，過塩素酸の濃厚な白煙を1分間発生させる。	
3. 溶　解	
4) 放冷後，水50mℓを加えて塩類を溶解し，1分間煮沸す。	
4. 希釈・分取	
5) 放冷後，250mℓのメスフラスコに移し入れ，水で標線までうすめて振り混ぜる。	
6) メスフラスコより含有量に応じて100mℓメスフラスコに正しく分取する。	
5. 呈　色	
7) 過塩素酸5mℓ，硫酸鉄溶液20mℓを加えて振り混ぜたのち，チオシアン酸アンモニウム溶液を正確に15mℓ加えて振り混ぜる。	7) 呈色液中の鉄量が約50mgを含むようにする。
8) つぎにメスフラスコを振り混ぜながら塩化第一すず溶液を正確に12mℓ加えたのち，水を加えて標線まで希釈する。	8) ビュレットをもちいるとよい。
6. 測　定	
9) 1時間放置後，この溶液の一部を吸収セル10mmにとり，空試験液を対照液として波長470nmの吸光度を測定する。	9) 呈色時の液温が高くなるに従って吸光度が低くなるので液温は20℃±5℃とする。
7. 計　算	
10) あらかじめ作成してある検量線からモリブデン量を求め，モリブデン含有量を算出する。	10) 係数が多少変動するので，検量線はそのつど作成する方が好ましい。

5. 検量線の作り方

既知量のモリブデン0～800μgをメスフラスコ（100mℓ）にとり，操作手順4－5）に従って吸光度を測定し，モリブデン量と吸光度の関係線を作成して検量線とする。

6. 解　　説

1) 本法は

(1) ＪＩＳ−Ｇ１２１８　鉄および鋼中モリブデン定量方法

(2) 鉄鋼化学分析全書　９−（１９６３）

(3) 炉材料分析専門部会提出資料　No.１２６

を参考にして作成した。

2) ニオブあるいはタングステンを含む試料は，王水・フッ化水素酸で分解後，過塩素酸，リン酸を加えて過塩素酸の濃厚な白煙を発生させる。

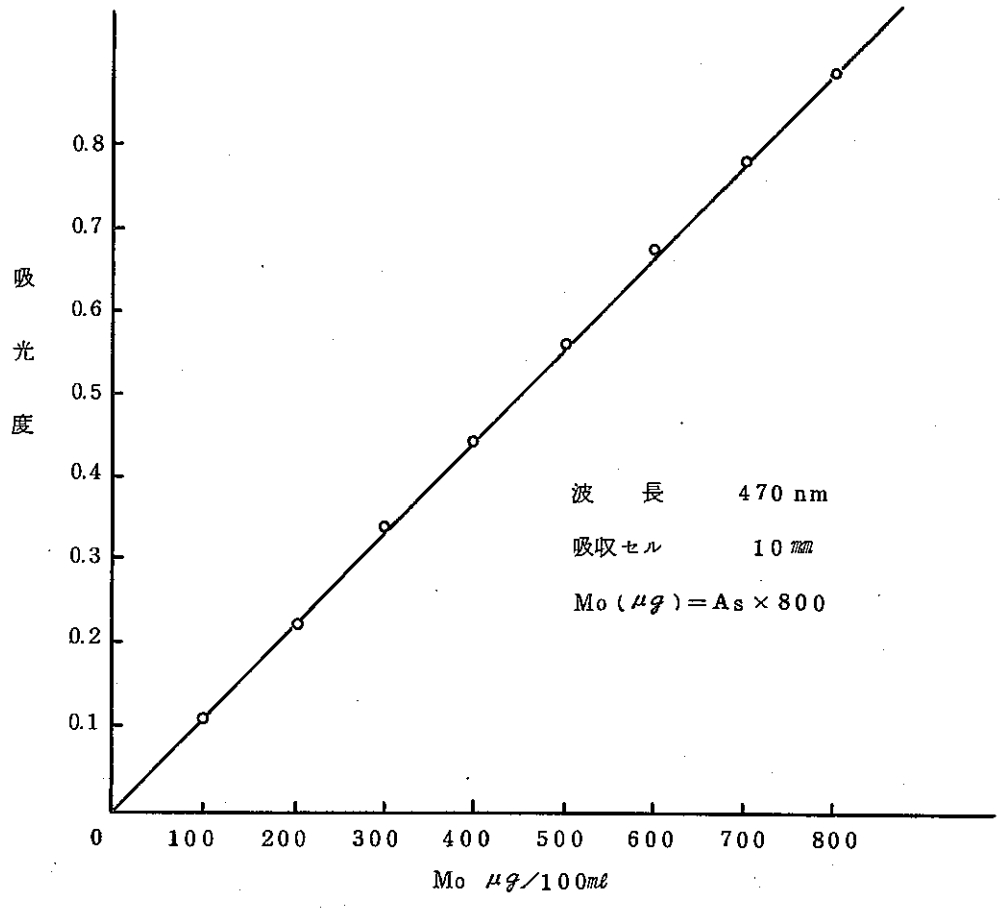
3) 吸光度に対する液温の影響が大きいが，呈色したチオシアン酸モリブデン錯塩は２５℃で少なくとも２時間は安定である。

4) この方法によるときは，呈色液中にニッケル２５mg，クロム４mg，コバルト５mg，バナジウム0.5mg，および鋼0.１５mgまでの単独の共存はモリブデン定量上支障とはならない。

5) 高合金鋼の場合には共存イオンによる吸光度が無視できないので，チオシアン酸アンモニウム溶液のみを加えない液を対照液とする。

6) 検量線の一例を次図に示す。

（吉川，大内）



8−2 直接吸光光度法 （神鋼）

1. 要　　旨

試料を塩酸及び硝酸で分解後，過塩素酸を加えて白煙を発生させる。硫酸，チオシアン酸及び塩化第一すずを加えて生ずるチオシアン酸モリブデン錯塩の吸光度を測定する。

2. 適用範囲

本法はステンレス鋼中のモリブデン含有率1％以上6％未満の試料に適用する。

3. 試　　薬

1) 塩　　酸

2) 硝　　酸

3) 過塩素酸（60％）

4) 硫　　酸（1＋5）

5) 塩化ナトリウム

6) 純　　鉄

7) 純鉄溶液：純鉄0.500 gをビーカー（200 ml）にはかり取り，過塩素酸20 mlを加えて加熱分解した後，引き続き加熱して過塩素酸の濃厚な白煙を発生させ，鉄を酸化した後放冷する。これを水で正確に200 mlにうすめる。

8) 塩化第一すず溶液：塩化第一すず（$SnCl_2 \cdot 2H_2O$）50 gを塩酸（1＋1）200 mlに加熱溶解し，冷却した後水を用いて500 mlにうすめる。この溶液には約2 gの金属すずを加えて，かっ色びん中に保存する。

9) チオシアン酸ナトリウム溶液（10 w/v％）

10) 標準モリブデン溶液（0.1 mg Mo/ml）：モリブデン酸アンモニウム〔$(NH_4)_6 Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$〕1.9 gを温水に溶解した後冷却し，水を用いて1000 mlにうすめてふりまぜる。この溶液の力価は，α−ベンゾインオキシム分離重量法によって決定する。この溶液を原液とし，使用のつど正確に水で10倍にうすめて標準溶液とする。

標準モリブデン原液の力価は次の様にして決める。

標準モリブデン原液20.0 mlをビーカー（容量300 ml）にとり，時計ざらでおおい，硫酸（1＋5）40 ml，硝酸5 mlを加え加熱して硫酸白煙を発生させる。冷却後水約50 mlを加えおだやかに加熱して塩類を溶解し，水で約100 mlにうすめる。約25℃に冷却後，硫酸第一鉄アンモニウム溶液（〔$FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$〕100 gを適量の水に溶解し，これに硫酸（1＋1）100 mlを加え，さらに水で1 lにうすめる。）5～10 mlを加える。溶液を10℃以下に冷却し，かきまぜながら徐々にα−ベンゾインオキシム溶液（α−ベンゾインオキシム10 gをメチルアルコール500 mlに溶解する。）10 mlを加え，

さらにモリブデン量0.01gについて5mℓ過剰に加え，かきまぜながら溶液が黄色を呈すまで臭素水（飽和）を加え，つぎになお少量のα−ベンゾインオキシム溶液を加える。冷却しながら，ときどきかきまぜて10分間放置後少量のろ紙パルプを入れたろ紙（5種A）でこしわける。沈澱をα−ベンゾインオキシム洗浄液（α−ベンゾインオキシム溶液25〜50mℓを硝酸（1+99）1ℓ中に加える。使用のつど調製）でじゅうぶん洗浄し，これをろ紙とともに磁製るつぼに移し入れ，乾燥後，約500℃で注意して加熱し，ろ紙を灰化し，冷却後ひょう量する。

次式によって標準モリブデン原液のモリブデン量（mg Mo/mℓ）を算出する。

$$Mo\ (mg/m\ell) = w \times 666.6/20$$

ここに　w：酸化モリブデン（MoO_3）の重量（g）

4. 操　作

手順および操作	備　考
1. 試料はかり取り	
1) 試料0.10gおよび純鉄0.40gを1mgのけたまではかり取りビーカー(200mℓ)に移し入れ時計ざらでおおう。	1) 全操作を通して空試験を行い，結果を補正する。同時に標準試料を分析し結果をチェックする。
2. 分　解	
2) 塩酸20mℓ，硝酸10mℓを加えて加熱分解した後，過塩素酸30mℓを加え，引き続き加熱して濃厚な白煙を発生させ，液が赤色となるまでクロムを酸化し，これに塩化ナトリウム0.5〜1.0gを数回にわけて加え，大部分のクロムを塩化クロミルとして揮散させ除去する。引き続き加熱して，5分間過塩素酸の濃厚な白煙を発生させた後，熱源からおろし放冷する。	
3. ろ過及び分液	
3) 温水を加えて塩類を溶解し，ろ紙（5種A）を用いて，メスフラスコ100mℓにろ過し，温水で，3〜4回洗浄する。常温になるまで放冷し，水を加えて標線までうすめよくふりまぜる。これから正	3) モリブデン含有率が3%以上6%未満の場合は，温水を加えて塩類を溶解後，200mℓのメスフラスコにろ過し，温水で3〜4回浄する。常温になるまで冷却し，水を加えて標線までうすめてよくふりまぜ，これ

手順および操作	備考
確に10.0mlをとり，50mlのメスフラスコに入れる。	れから正しく10.0mlを50mlのメスフラスコにとり，純鉄溶液10mlを加える。以下4) 以降の手順に従って操作する。
4. 呈色	
4) これに過塩素酸8mlと硫酸（1+5）2mlおよびチオシアン酸ナトリウム溶液10mlを加えてよくふりまぜ，つぎにメスフラスコをふりまぜながら塩化第一すず溶液を正確に5.0ml加え，水で正しく標線までうすめてふりまぜ，20±5℃で10分間以上放置する。	
5. 測定	
5) この溶液の一部を光度計のセルにとり波長460mm付近における吸光度を測定する。	5) 呈色したチオシアン酸モリブデン錯塩は，25℃で少なくとも2時間は安定である。
6. 計算	
6) 検量線よりモリブデン量を求め次式によって含有率を算出する。 $Mo(\%)=\frac{A}{W\times B}\times 100$ A：モリブデン検出量(g) B：分取比 W：試料はかり取り量(g)	

5. 検量線の作成

純鉄溶液（0.500g Fe／200ml）20.0mlを数個のメスフラスコ（50ml）に正しくとり，標準モリブデン溶液（0.1mg Mo／ml）0～30.0mlを段階的に加え，以下4操作4，4) 以降の手順に従って操作し，モリブデン量と吸光度との関係線を求め検量線とする。

6. 解説

1) 本法はJIS G 1218－1969に基づいて作成した。

2) 共存鉄量は吸光度に影響を与えるので共存鉄量を呈色液中約50mgとなる様にした。

3) 呈色液の酸濃度は50ml中過塩素酸5～12ml，硫酸（1+5）0～4mlで，またチオシ

アン酸ナトリウム溶液（１０％）８～１２㎖で吸光度は一定であるが，塩化第一すず溶液（１０％）の添加量の影響は大きく正確に加える必要がある。

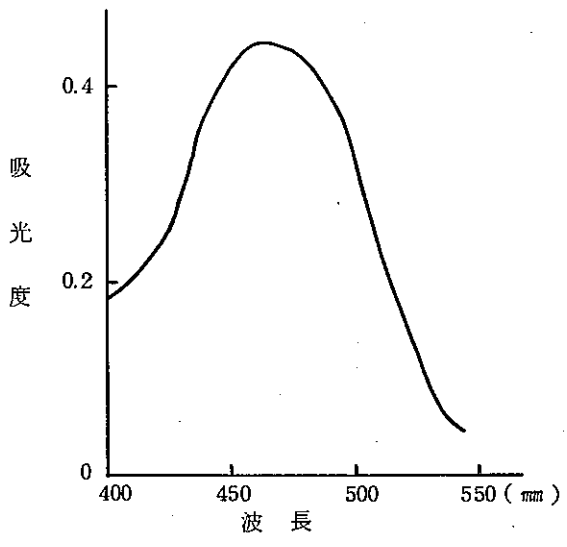
4) 呈色時の液温の影響は２０±５℃で一定吸光度が得られる。液温が３０℃をこえると呈色液が白濁する。

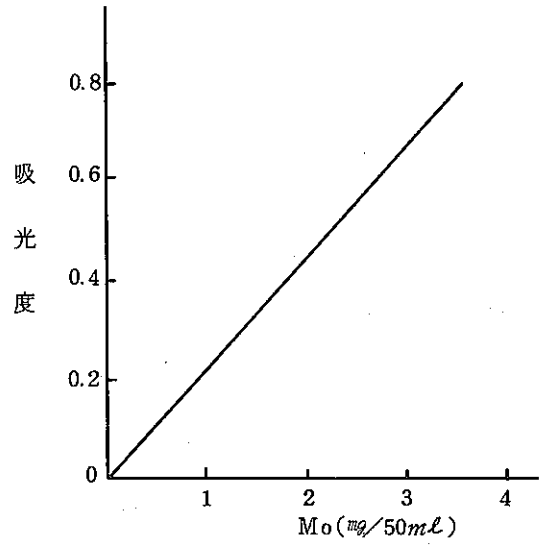
5) 放置時間については液温２５℃で１０分間で安定吸光度が得られる。

6) 本法によれば呈色液中にニッケル２５㎎，コバルト５㎎，バナジウム0.5㎎及び銅0.15㎎までの単独の共存はモリブデン定量上，支障とならない。その他の元素は通常のステンレス鋼に含まれる濃度範囲では妨害しない。

7) チオシアン酸はモリブデン(Ⅴ)と反応して赤血色の錯塩を作り，この色の濃さはモリブデン量，酸度チオシアン酸の濃度，放置時間などに影響される。塩化第一すずにより，鉄を還元してチオシアン酸鉄の赤色を無色にすると同時に，無色の６価モリブデン錯塩を赤血色の５価モリブデン錯塩にする。このさい一部還元が進行して５価より低価のモリブデンとなって褪色の原因になるともいわれている。この褪色を防止するため過塩素酸を添加すると還元抑制剤として作用する。同時に鉄も３価から２価への還元が抑制され無色の２価の鉄塩となるのに一定の時間を要する。この反応は温度に敏感で，高温になるにつれ鉄の還元及び褪色は早くなるから発色温度には十分注意を要する。

8) 吸収曲線の１例及び検量線の１例を示す。





8－3　原子吸光分析方法　（神鋼）

1. 要　　旨

試料を王水で分解し，過塩素酸を加えて白煙処理後，ろ過する。ろ液に干渉防止剤としてアルミニウムを加え水で一定量にうすめ，原子吸光光度計を用いて吸光度を測定する。

2. 適用範囲

本法はステンレス鋼中のモリブデン含有率0.0001％以上，3.0％未満の試料に適用できる。

3. 試薬及び装置

1) 塩　　酸（2+100）

2) 過塩素酸

3) 王　　水（塩酸3，硝酸1）

4) アルミニウム溶液（12 mg Aℓ/mℓ）：塩化アルミニウム（$AℓCℓ_3 \cdot 6H_2O$）110 g を水で溶解し1,000 mℓにうすめる。

5) 標準モリブデン溶液（1 mg Mo/mℓ）：金属モリブデン（99.9％以上）1,000 g を塩酸（1+1）30 mℓと少量の硝酸で分解し，冷却後1000 mℓ のメスフラスコにうつし，水で標線までうすめて，よく振り混ぜる。

6) 原子吸光光度計

4. 操　　作

手順および操作	備　　考
1. 試料はかり取り 1) 試料をはかり取ってビーカー（200 mℓ）に移し入れる。	1) 試料はかり取り量 Mo含有量（％）／はかり取り量(g) 0.1未満／1.00 0.1以上1.0未満／0.50 1.0以上3.0未満／0.10 全操作を通じて空試験を行い，結果を補正する。標準試料を同時に行い結果をチェックする。
2. 分　　解 2) 王水20 mℓを加え加熱分解する。	
3. 加熱濃縮 3) 過塩素酸10 mℓ を加え引き続き加熱して過塩素酸の白煙を2～3分間発生させる。	
4. ろ　　過 4) 冷却後水約30 mℓ を加えて塩類を溶解	

手順および操作	備　　考
する。	
5) ろ紙（５種Ａ）を用いて，１００mℓメスフラスコにろ過し，温塩酸（２＋１００）でろ紙上に塩化第二鉄の黄色が認められなくなるまで洗浄し，つぎに温水で３～４回洗浄する。	5) ろ液に不溶解残さのない場合はろ過を省略してもよい。
5. 希　釈	
6) 室温まで冷却した後，アルミニウム溶液１０mℓを加え水で標線までうすめる。	
6. 測　定	
7) 原子吸光光度計を用いてこの溶液を$N_2O-C_2H_2$フレーム中に噴霧し，313.3 nmにおける呼光度を測定する。	
7. 計　算	
8) 検量線を用いてモリブデン量を求に次式によってモリブデン含有率を求める。 $Mo(\%)=\frac{A}{W}\times 100$ ここに， A：モリブデン検出量(g) W：試料はかりとり量(g)	7) 測定条件は装置によって異るのであらかじめ最適条件を調べておく。

5. 検量線の作成

モリブデン標準溶液0~7.0mℓを段階的にビーカー（２００mℓ）にとり，純鉄を試料はかりとり量に応じて添加し，以下４操作２，2) 以降の手順に従って操作しモリブデン量と吸光度との関係線を求める。

6. 解　　説

1) 本法はＪＩＳ Ｇ(１２０５−１９７３に基づいて作成した。)

2) 鉄量の変化が吸光度に与える干渉は顕著であり，チタン及びバナジウムは正誤差を与えるが，アルミニウムを１２０mg共存させると，これらの干渉を抑制することができ，試料溶液中にマンガン１０mg，ニッケル５０mg，クロム５０mg，バナジウム５mg，チタン５mg，までの共存の干渉はない。

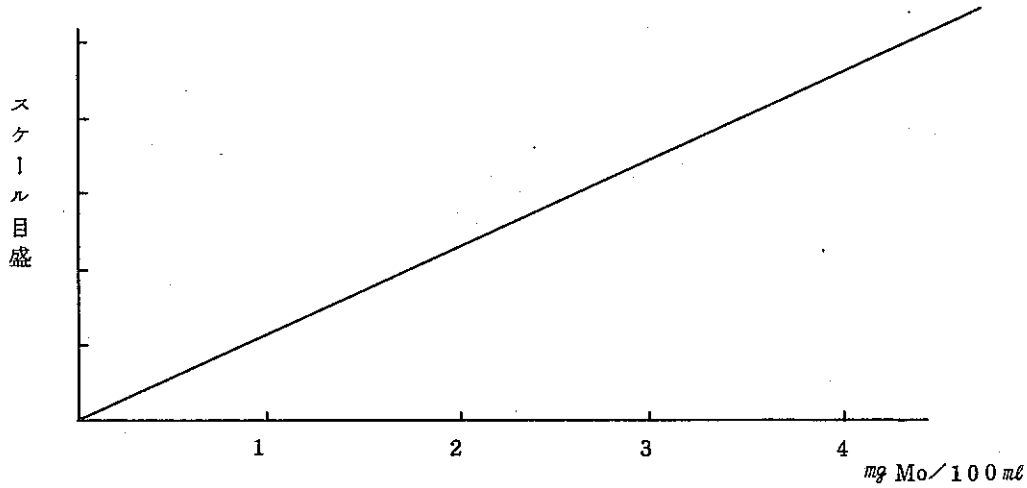
3) 吸光線としては313.3，317.0，319.4，379.8nmなどがあるが，感度が最もすぐれている313.3nmが一般に用いられる。

4) 本法はバナジウム，チタニウムの連けい定量に用いることができる。

5) 測定条件の1例を示す。

装　　置	ジャーレルアッシュAA1型
波　　長	313.3 mm
ランプ電流	20 mA
スリット幅	0.1 mm
アセチレン	5.2 ℓ／min
亜酸化窒素	5.6 ℓ／min

6) 検量線の1例を示す。



8－4　直接吸光光度法　（住金）

1. 要　　旨

試料を塩酸と硝酸で分解し，ふっ化水素酸，りん酸及び過塩素酸を加えて白煙を発生させる。冷却後過酸化水素水を加えてクロムなどを還元したのち，一定量を分取，酸度を調節後チオシアン酸ナトリウム及び塩化第一すずを加え，モリブデン錯体を呈色しその吸元度を測定する。

2. 適用範囲

本法は，鋼中のモリブデン含有率 0.03％以上の試料に適用する。

3. 試薬及び装置

1) 塩　　酸

2) 塩　　酸（1＋1）

3) 硝　　酸

4) 過塩素酸

5) ふっ化水素酸（４６％）

6) 過酸化水素水（３０％）

7) りん酸

8) チオシアン酸ナトリウム溶液（１０w/v％）

9) 塩化第一すず溶液

塩化第一すず（$SnCl_2 \cdot H_2O$）５０ｇを塩酸（１＋１）２００mlを加え加熱溶解し，冷却したのち水で５００mlにうすめる。この溶液には約２ｇの金属すずを加えて，かっ色びん中に保存する。（使用の都度作成したほうがよい。）

(1) 純　　鉄

(2) 鉄 溶 液

純鉄0.5ｇを三角フラスコ（容量３００ml）にはかりとり，塩酸（１＋１）２０ml を加えて加熱分解し，硝酸５mlを加えて鉄などを酸化したのち，りん酸１５ml，過塩素酸２０ml を加え，引続き加熱して白煙を発生したのち冷却し，水で２００mlにうすめる。

(3) 標準モリブデン溶液（0.1 mg Mo／ml）

金属モリブデン（99.9％以上）0.1000ｇを塩酸（１＋１）３０ml と少量の硝酸で加熱分解したのち冷却し，水で１０００mlにうすめる。

(4) 三角フラスコ（容量３００ml）

(5) メスフラスコ（容量５０，１００，２００ml）

(6) ピペット（容量１０ml）

(7) 光 度 計

4. 操　　作

手順および操作	備　　考
1. 試料はかりとり 1) 試料を三角フラスコ（容量３００ml）にはかりとる。	1) 試料はかりとり量 モリブデン含有率（％）／試料はかりとり量（ｇ）／純鉄（ｇ） 0.03以上 0.60未満／0.500／− 0.6 以上 1.2 未満／0.250／0.250 1.20以上 6.0 未満／0.100／0.400 標準試料を同時に定量して分析値をチェ

手順および操作	備考
	ックする。 試薬のみの空試験値を並行して実施する。
2. 分解	
2) 塩酸（1＋1）20 mℓを加えて静かに分解したのち，硝酸（1＋1）5 mℓを加えて鉄などを酸化する。	2) 試料の分解が塩酸（1＋1）で困難なときは，王水15 mℓを加えて分解する。
3) ふっ化水素酸数滴を加えて煮沸したのち，りん酸15 mℓと過塩素酸20 mℓを加え，引続き加熱を続け，白煙を発生させ，フラスコの内部が透明となってから，1～2分間加熱を続けて熱源から降し，放冷する。	
3. 塩類・溶解・冷却	
4) 水約30 mℓを加えて，塩類を溶解したのち，過酸化水素水（30％）を滴下しクロムなどを還元したのち数分間煮沸して過剰の過酸化水素を分解し，熱源から降して室温まで冷却する。	
4. 希釈	
5) メスフラスコ（容量100 mℓ）に移し入れ，水を加えて標線までうすめてよく振り混ぜる。	5) モリブデン含有率3～6％の試料では，メスフラスコ（容量200 mℓ）を用いる。
5. 分取	
6) 10.0 mℓをメスフラスコ（容量50 mℓ）に定量用と空試験用とを各1ケづつ分取する。	6) モリブデン含有率3～6％の試料では純鉄溶液10.0 mℓを加える。 有色イオンが無い場合は，純鉄0.5 gをはかりとり，手順および操作2)～9)に従って処理して得た吸光度を空試験値としてもよい。
6. 呈色	
7) 過塩素酸8 mℓを加え，20±2℃中で	7) 過塩素酸量は，6～10 mℓの添加で一定

手順および操作	備　　考
液温を調整する。	の吸光度が得られるが，正確に加えることが望ましい。
8) チオシアン酸ナトリウム溶液（10w/v %）10 mℓ を加えてよく振り混ぜながら，塩化第一すず溶液を正確に 5.0 mℓ を加え，水で標線までうすめて振り混ぜ，20±2℃で10分間放置する。	8) チオシアン酸ナトリウム溶液の添加量は，8～12 mℓ までの間で吸光度はほぼ一定である。 空試験値用のものには，サオシアン酸ナトリウム溶液を加えない。呈色時の液温の影響も比較的大きいので，20±2℃行なうことが望ましい。
7. 測　　定	
9) 溶液の一部を吸収セルにとり，空試験液を対照として波長460nm付近の吸光度を測定する。	9) 10分間放置した液は出来るだけ早く測定を行う。
8. 計　　算	
10) 次の式からモリブデン含有率を算出する。 $\text{モリブデン}(\%) = \frac{A}{W \times R} \times 100$ こゝに，A：試料溶液のモリブデン含有量(g) R：試料溶液の分取比 W：試料はかりとり量(g)	10) 対照液は水を用いてもよい。このときは，別に測定した空試験液の吸光度を差し引く。

5. 検量線の作成

純鉄 0.500 g を三角フラスコ（容量300 mℓ）に6ケはかりとり，標準モリブデン溶液（0.1 mg Mo／mℓ）0～30.0 mℓ を段階的に加え，以下手順および操作2) 以降に従って処理し，得られた呼光度とモリブデン量との関係線を作成して検量線とする。（ただし純鉄中のモリブデン量は，空試験値として補正する。

6. 解　　説

(1) 本法は，ニオブ，タングステンを含む試料にも適用する方法で，操作が容易で日常作業分析法としても優れていることから作成したものである。

(2) 試料分解の際に添加するりん酸量の影響についての検討結果を表1に示す。表1の結果

より，りん酸添加量１０㎖以上でタングステン１００㎎（試料0.５０ｇのとき２０％）がマスキング出来る。りん酸添加量は１５㎖が適当と判断される。

表１　　りん酸添加量の影響

純鉄(ｇ)	W (㎎)	りん酸(㎖) / Mo(㎎)	0	5	10	15	20	25
0.50	0	2	0.540	0.535	0.530	0.530	0.530	0.525
〃	25	〃	※ 0.400	0.535	0.530	0.530	0.525	0.520
〃	50	〃	※ 0.290	0.520	0.530	0.530	0.525	0.520
〃	75	〃	※ 0.210	※ 0.500	0.530	0.530	0.525	0.520
〃	100	〃	※ 0.185	※ 0.490	0.530	0.530	0.525	0.525

※ Ｗ折出，ろ過

(3)　ダングステンの他に妨害されると考えられる共存元素の影響についての検討結果を表２，３，４に示す。

表２　　ニ オ ブ の 影 響

純　鉄 (ｇ)	Ｎｂ　(㎎)	りん酸 (㎖) / Mo (㎎)	0	15
0.50	0	2	0.540	0.530
〃	3	〃	※ 0.520	0.530
〃	4	〃	※ 0.510	0.530
〃	6	〃	※ 0.500	0.530
〃	8	〃	※ 0.480	0.530
〃	10	〃	※ 0.470	0.530
〃	15	〃	※ 0.440	0.530

※ Ｗ折出，ろ過

第２表の検討結果から，りん酸１５㎖を添加することにより，ニオブ１５㎎（試料0.５０ｇのとき，３％）がマスキングすることが出来る。

表３　　ク ロ ム の 影 響

純　鉄 (ｇ)	Cv (㎎)	Mo (㎎)	Cr^{+6}			Cr^{+3}		
			A	Blank B	A−B	A	Blank B	A−B
0.50	0	2	0.530	0	0.530	0.530	0	0.530
〃	10	〃	0.540	0.008	0.532	0.540	0.010	0.530
〃	50	〃	0.560	0.025	0.535	0.560	0.030	0.530
〃	100	〃	0.590	0.045	0.550	0.590	0.060	0.530
〃	100	〃	0.670	0.100	0.560	0.640	0.115	0.525

表３の検討結果からクロムについては，６価の場合１０㎎（試料0.５０ｇのとき２％）以

上で正誤差を与え，3価の場合250㎎（試料0.50 ｇのとき50％）共存しても空試験値を補正すれば影響のないことから，クロムは過酸化水素水で還元することにした。

表4　　ニッケル，銅，コバルト，バナジウムの影響

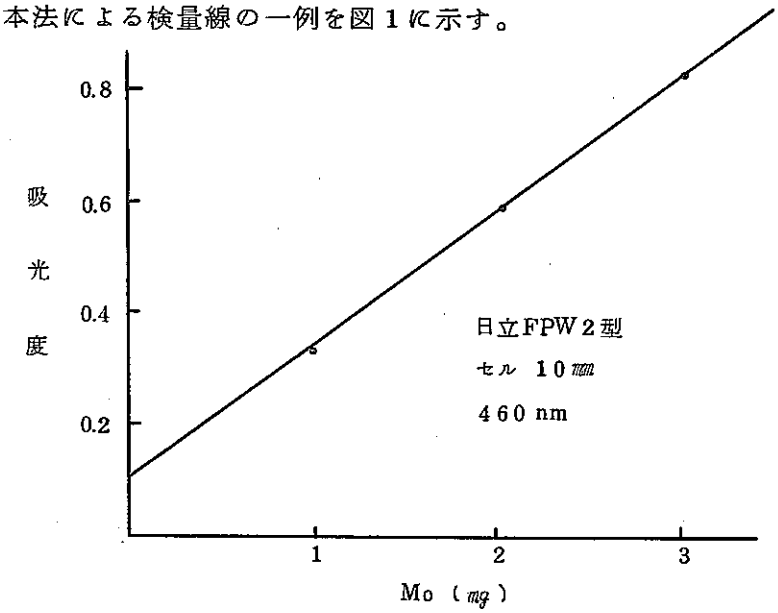
純鉄 (ｇ)	Mo (㎎)	元素 (㎎)	A	Blank B	A − B
0.5	2	0	0.530	0	0.530
〃	〃	Ni 100	0.530	0	0.530
		250	0.530	0.002	0.528
〃	〃	Cu 1	0.530	0	0.530
		1.5	0.515	0	0.515
〃	〃	Co 50	0.535	0.005	0.530
		100	0.555	0.010	0.545
〃	〃	V 5	0.530	0	0.532
		10	0.570	0	0.570

表4の検討結果から，ニッケル250㎎（試料0.50のとき50％）銅1㎎（試料0.50ｇのとき0.2％）コバルト50㎎（試料0.50ｇのとき10％）バナジウム5㎎（試料0.50ｇのとき1％）それぞれ単独に共存しても影響はない。

(4) 呈色時の過塩素酸量は，6～10㎖で一定の吸光度が得られるが，6㎖以下では負誤差を，10㎖以上では正誤差を与えるので本法では8㎖と規定した。なおチオシアン酸ナトリウム溶液（10 w／v％），塩化第一すず溶液の添加量の影響は大きく，特に塩化第一すず溶液が増加すると吸光度は低下する傾向にあるので，いずれも正確に加える必要がある。

(5) 呈色時の液温の影響は20±5℃で一定の吸光度が得られ，液温30°を越えると呈色液が白濁し，放置時間については液温25℃で10分間は安定した吸光度が得られ，呈色後10分から120分までは吸光度は安定していると鉄及び鋼のＪＩＳ法では規定されている。またある文献には，モリブデン5^{+}のチオシアン錯体は呈色後直ちに水で希釈するよりも，呈色後5分間放置したのち希釈したほうが，吸光度の変動が殆どなく，放置時間も5～60分間で，液温は15～33℃でその影響はないといわれているが，その中でも呈色後の放置時間の影響が一番大きいことが指摘されている。チオシアン錯体の完全退色，チオシアン酸モリブデン錯体の褪色などは呈色時の温度，放置時間の影響などが大きいので，本法では呈色時の温度を20℃±2℃と規定し，呈色操作を比較的早く行うことにするため，日常作業における多量の試料を処理する場合には，呈色以後の操作を数回に分けて行うなどの注意が必要である。

(6) 本法による検量線の一例を図１に示す。



8－5 原子吸光分析法〔Mo・V同時定量〕 （住金）

1. 要　　旨

試料を王水で分解し，過塩素酸を加えて白煙処理したのち ろ過する。ろ液に干渉防止剤としてアルミニウムを加え，水で一定量にうすめ，原子吸光光度計を用いてモリブデン，バナジウムの吸光度を測定する。

2. 適用範囲

本法は，鋼中のモリブデン，バナジウムの含有率がそれぞれ0.001％以上３％未満の試料に適用する。

3. 試薬及び装置

1) 塩　　酸（2＋100）

2) 王　　水

3) 過塩素酸（60％）

4) 塩化アルミニウム溶液（10㎎Aℓ／㎖）

塩化アルミニウム（$AlCl_3 \cdot 6H_2O$）90ｇを水で溶解し，水で１ℓにうすめる。

5) 標準モリブデン溶液（１㎎Mo／㎖）

金属モリブデン（99.9％以上）1,000ｇを塩酸（1＋1）30㎖と硝酸３㎖で加熱分解し，冷却後，1000㎖メスフラスコに移し入れ，水で標線までうすめる。

6) 標準バナジウム溶液（１㎎V／㎖）

金属バナジウム（99.9％以上）1,000ｇを王水30㎖で加熱分解し，濃縮する。塩酸20㎖を加え，加熱溶解し，冷却後，1000㎖メスフラスコに移し入れ，水で標線までう

7) 原子吸光光度計

4. 操　　作

手順および操作	備　　考
1. 試料はかりとり	
1) モリブデン，バナジウム含有率に応じ，ビーカー（容量 200 mℓ）にはかりとる。	1) 試料はかりとり量 含有率 (%) / 試料はかりとり量(g): Mo / V 0.001～0.10 / 1.000 / 2.000 0.10 ～1.0 / 0.500 / 1.000 1.0 ～3.0 / 0.200 / 0.200 標準試料を同時に定量してチェックする。
2. 分　　解	
2) 王水 20 mℓ を加え，加熱分解する。	
3) 過塩素酸 20 mℓ を加えて加熱し，2～3分間白煙を発生させる。	3) 試料はかりとり量 0.2 g のときは，過塩素酸 10 mℓ を加える。
4) 冷却後，水約 30 mℓ を加えて塩類を溶解する。	
3. ろ過，洗浄	
5) ろ紙（5種A）を用いて，メスフラスコ（容量 100 mℓ）にろ過する。	
6) 温塩酸（2+100）でろ紙上に塩化第二鉄の色が認められなくなるまで洗浄したのち，温水で3～4回洗浄する。	
4. 希　　釈	
7) 塩化アルミニウム溶液（10 mg Aℓ/mℓ）10 mℓ を加える。	
8) 水で標線までうすめ，よく振り混ぜる。	
5. 測　　定	
9) 原子吸光光度計を用いて，この溶液を亜酸化窒素−アセチレンフレーム中に噴霧し，各元素の分析線モリブデン 313.3 nmバナジウム 318.3 nm における吸光度	9) 測定条件は使用する装置に応じて，あらかじめ最適条件を設定しておく。

手順および操作	備考
を測定する。 並行して，検量線作成溶液の吸光度を測定する。 7. 計　算 10) 試料溶液の吸光度を検量線にそう入してモリブデン，バナジウムの含有率を算出する。 $各元素(\%) = \frac{A}{W} \times 100$ A：試料溶液の各元素含有量(g) W：試料はかりとり量(g)	

5. 検量線の作成

試料はかりとり量と同量の純鉄を数個のビーカー（容量 200 ml）にはかりとり，標準モリブデン溶液，標準バナジウム溶液をそれぞれ 0～6.0 ml まで段階的に加え，以下，手順および操作 2)～9) に従って吸光度を測定し，モリブデン及びバナジウム量と吸光度の関係線を作成して検量線とする。

6. 解　説

1) 本法は，鉄鋼中のモリブデン，バナジウムを原子吸光分析法により定量する方法で，迅速でかつ良好な精度で定量でき，日常分析に十分使用できるので作成したものである。

2) 試料の分解は，殆んどの鋼種に適用でき，しかもバナジウムの化合物などを完全に分解できる王水溶解－過塩素酸処理法を採用した。測定液中に過塩素酸の共存量が 15 ml／100 ml 中以下であれば，モリブデン，バナジウムともにその影響は無視できる。

3) 試料はかりとり量は，バナジウムの感度がモリブデンに比べ約 1／2 と余りよくないので，微量域（0.1％以下）のバナジウムを定量するときは 2 g 用いることにした。

4) 鉄量の影響（Aℓ 100 mg 共存）は，モリブデン，バナジウムとも鉄量 0.5 g／100 ml 以上になると吸光度が低下するので，検量線作成用標準溶液にも試料と同量の鉄量を添加する必要がある。

5) 鉄以外の共存元素の干渉は，モリブデンに対しチタン，バナジウム，アルミニウムが，バナジウムに対してチタン，クロム，アルミニウムなどが正誤差を与えるがAℓの大過剰（Aℓ 75 mg／100 ml 中以上で一定の吸光度を示す）を添加することにより，これらの元素の干渉を抑制することができる。

6) ランプ電流，スリット巾，ガス流量，感度調節などの測定条件は用いる装置により異なるので，用いる装置について，あらかじめ最適測定条件を設定しておく必要がある。特に，モリブデン，バナジウムともアセチレン流量によって感度が著しく異なり流量を上げ還元性フレームにしたとき高い感度が得られる。しかし，アセチレン流量を上げすぎるとノイズが増加するので，流量の調節には注意を要する。

7) 原子吸光分析装置による最適測定条件の１例を表１に示す。

表１　最適測定条件の１例　（装置：日立２０７型）

項目 ＼ 元素	Mo	V
測定波長（nm）	313.3	318.4
ランプ電流（mA）	15	15
スリット巾（目盛）	1	1
アセチレン流量（ℓ／min）	5.5	5.5
亜酸化窒素流量（ℓ／min）	7.0	7.0
バーナー位置（目盛）	1	1

8) 原子吸光分析法は不確定要素の多いフレームを使用するために，常に一定の吸光度を得ることがむづかしい。このため，測定時に使用する試料溶液と並行して，検量線を作成する必要がある。

9) 検量線の一例を図１に示す。

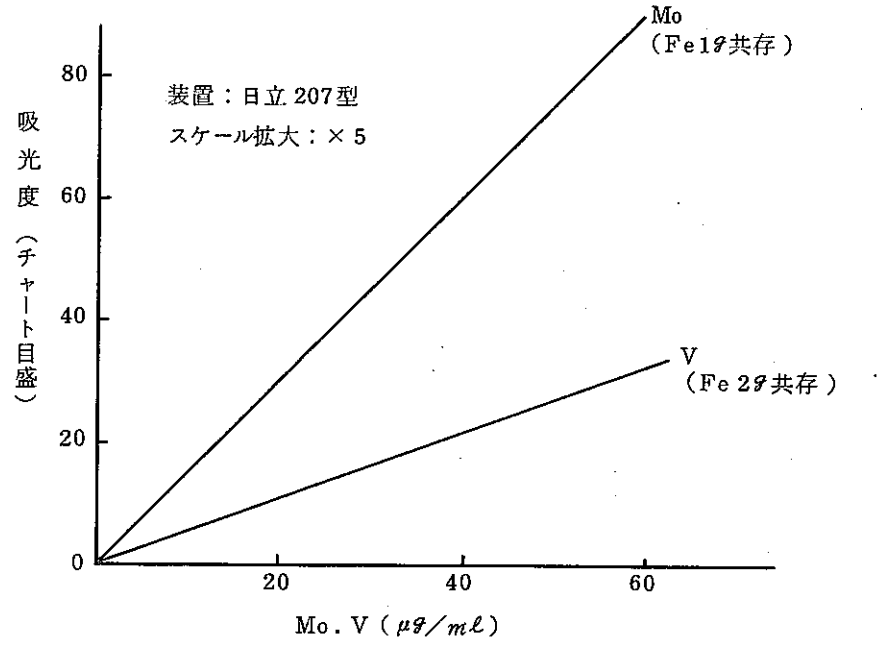


図１　検量線の一例

9. コ バ ル ト (Co)

9−1 α−ニトロソ−β−ナフトール抽出吸光光度法 (動燃)

1. 要 旨

試料を混酸で分解後，クエン酸を加えてpH 3～4 に調整した溶液からコバルトをα−ニトロソ−β−ナフトール錯塩としてベンゼンに抽出する。つぎに塩酸，水酸化ナトリウム溶液で洗浄したのち，波長410 nm における吸光度を測定してコバルトを定量する。

2. 適用範囲

この方法は0.5～40 μgのコバルトの定量に適用でき，試料0.5 gを用いた場合1 ppmまでのコバルトを定量することができる。

3. 試薬及び装置

1) 混 酸(塩酸1，硝酸1)

2) 塩 酸

3) 水酸化ナトリウム溶液(1N)：水酸化ナトリウム40 gを水に溶解して1 lとする。

4) 水酸化ナトリウム溶液(10N)：水酸化ナトリウム400 gを水に溶解して1 lとす す。

5) 水酸化ナトリウム溶液−塩酸ヒドロキシルアミン溶液：水酸化ナトリウム溶液(1N) 190 mlに塩酸ヒドロキシルアミン溶液(10 w/v %)10 mlを混合する。

6) クエン酸溶液(2M)：クエン酸(1水塩)420 gを水に溶解して1 lとする。

7) α−ニトロソ−β−ナフトール溶液：α−ニトロソ−β−ナフトール1,732 gを水酸化ナトリウム溶液(0.1N)250 mlに溶解し，こしわけたのち，水で500 mlにうすめる。

8) ベンゼン：特級または同等品

9) 標準コバルト溶液：金属コバルト(99.5 %以上) 1,000 gを硝酸(1+1)30 mlに溶解し，水を加えて1 lとする。この溶液1 mlはコバルト1,000 mgを含む。

10) pHメーター

11) 振とう機

12) 分光光度計 10 mmセル

4. 操 作

手順および操作	備 考
1. 試料はかりとり	
1) 試料0.5 gをビーカー(300 ml)には	

手順および操作	備　　考
かりとる。	
2. 分　解	
2) 混酸２０mℓを加え，時計ざらでおおい静かに加熱し分解させる。	
3. 定　容	
3) 冷却後水５０mℓを加えて可溶性塩類を溶解し，１００mℓのメスフラスコに沪紙（５種Ａ）を用いてこしわける。残さおよび沪紙は水で洗浄し，水で標線までうすめる。	
4. 分　取	
4) メスフラスコから一定量を正しくビーカー（１００mℓ）に分取する。	4) コバルト４０μg以下を含むように分取する。
5. 抽　出	
5) クエン酸溶液（2M）２５mℓを加えたのち，α－ニトロソ－β－ナフトール溶液１５mℓを加える。	
6) 水で７０mℓとしたのち，水酸化ナトリウム溶液（１０N）を滴加してpHを３～４に調節する。	6) コバルトはpH 2.2～7.5 の溶液においてα－ニトロソ－β－ナフトールと定量的に錯塩を生成する。
7) 分液漏斗（２００mℓ）に移し入れベンゼン２０mℓを正しく加え，１分間はげしく振り混ぜる。	
6. 洗　浄	
8) 水相を捨てたのち，塩酸２０mℓを加え１分間はげしく振り混ぜる。	
9) 水相を捨てたのち，水酸化ナトリウム溶液（1N）２０mℓを加えて1分間はげしく振り混ぜる。	
10) 水相を捨てたのち，水酸化ナトリウム溶液－塩酸ヒドロキシルアミン溶液２０mℓを加えて１分間はげしく振り混ぜる。水相は捨てる。	
7. 測　定	
11) 有機相を脱脂綿で沪過し，１０mm セル	

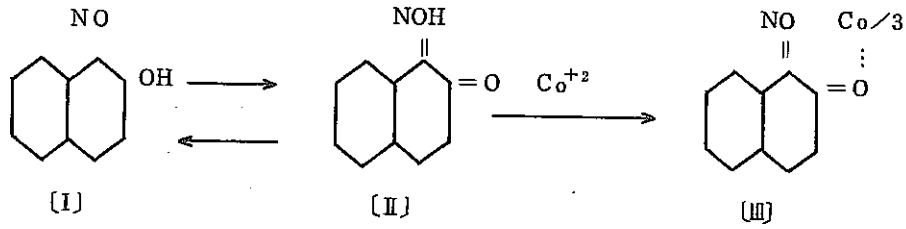
手順および操作	備考
にとり，空試験液を対照液として波長410nmの吸光度を測定する。 8. 計　算 12) あらかじめ作成した検量線からコバルト量を求め次の式からコバルト含有率を算出する。 $\text{コバルト}\ (\%) = \frac{A}{W} \times \frac{100}{\text{分取量}\ (ml)} \times 100$ A：試料溶液のコバルト含有量(γ) B：試料はかりとり量(γ)	

5. 検量線の作成

標準コバルト溶液0～50μγを段階的にビーカー（100mℓ）にとり，操作手順5，5)～11)に従って操作をおこないコバルト量と吸光度との関係線を作成して検量線とする。

6. 解　説

1) α－ニトロソ－β－ナフトールはコバルトと分子内錯塩を形成し，その生成反応は次の平衡過程を含むものと考えられる。すなわちα－ニトロソ－β－ナフトールの化学構造は〔I〕で示され〔II〕の構造と平衡している。弱酸性でコバルトを酸化するとともに〔II〕の構造で反応して〔III〕を生ずるとされている。



〔I〕　〔II〕　〔III〕

2) ベンゼンに抽出されたコバルト錯塩は非常に安定であり，塩酸（1～11.5N）および水酸化ナトリウム溶液（1～3N）と振り混ぜても分解しない。

3) 試薬の過剰もベンゼンに抽出されるが，抽出液を水酸化ナトリウム溶液で洗浄すれば除かれる。

4) α－ニトロソ－β－ナフトールはコバルトのほか，銅，ニッケル，鉄なども反応するが，鉄はクエン酸を共存させればマスキングされて抽出されず，銅，ニッケルは抽出有機相を塩酸で処理すれば除かれる。

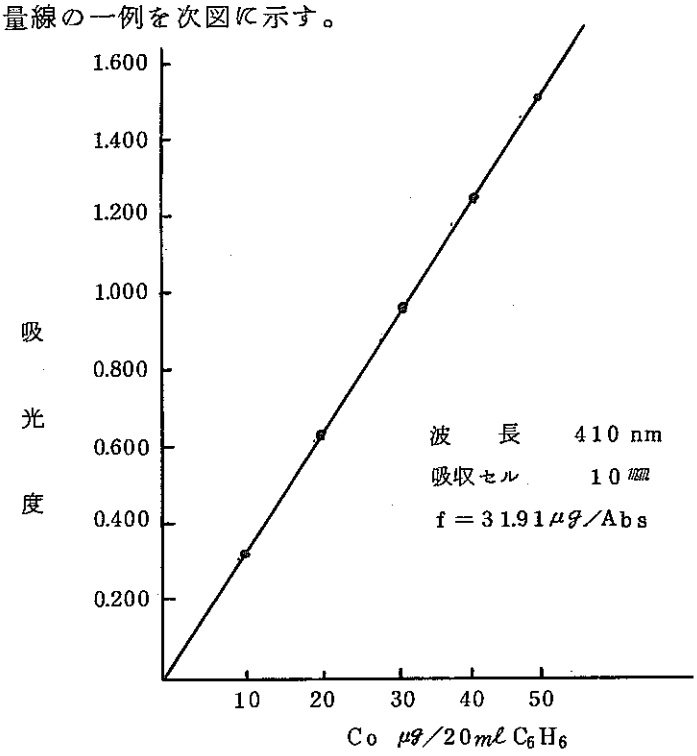
5) ベンゼンに抽出されたコバルト錯体の呈色は20℃以下において少なくても24時間は

安定である。5～25℃における吸光度は一定である。

6) 本法において鉄100㎎，クロム100㎎，ニッケル200㎎までは妨害しない。また他元素についてもアルミニウム，亜鉛，マンガン，マグネシウム，モリブデンのそれぞれ10㎎，スズ(Ⅱ，Ⅳ)50㎎，チタンおよびジルコニウムの1gまで許容できる。

7) 抽出液はとう赤色であるが，ときに黒色抽出液をうることがある。これはα－ニトロソ－β－ナフトールの分解生成物と考えられるが，塩酸ヒドロキシルアミンの含む水酸化ナトリウム溶液で容易に洗浄除去できる。なお塩酸ヒドロキシルアミンによる洗浄はコバルト錯塩にはまったく影響をおよぼさない。

8) 検量線の一例を次図に示す。 (兼子，吉川)



9－2 原子吸光分析法 (神鋼)

1. 要旨

試料を塩酸及び硝酸で分解し，過塩素酸を加えて白煙処理後ろ過する。水で一定量にうすめ，原子吸光光度計を用いて吸光度を測定する。

2. 適用範囲

本法はステンレス鋼中のコバルト含有率0.005％以上の試料に適用する。

3. 試薬及び装置

1) 塩酸及び塩酸(2＋100)

2) 硝酸

3) 過塩素酸

4) 標準コバルト溶液（100μg Co/ml）：金属コバルト（99.9％以上）1000g を硝酸（1＋1）30mlで分解し，冷却後1000mlのメスフラスコに移し入れ，水で標線までうすめる。使用の都度水で正しく10倍にうすめて標準コバルト溶液とする。

5) 原子吸光光度計

4. 操　　作

手順および操作	備　　考
1. 試料はかり取り	
1) 試料1gを1mgのけたまではかり取ってビーカー（200ml）に移し入れる。	1) 全操作にわたって空試験を行い結果を補正する。同時に標準試料を分析し結果をチェックする。
2. 分　　解	
2) 塩酸20ml，硝酸10mlを加えて分解し，過塩素酸10mlを加え，塩が析出するまで加熱して白煙を発生させる。冷却後水約30mlを加え，おだやかに加熱して塩類を溶解し，冷却する。	
3. ろ　　過	
3) ろ紙（5種A）を用いて100mlメスフラスコにろ過し温塩酸（2＋100）を用いてろ紙上に塩化第二鉄による黄色が認められなくなるまで洗浄し，さらに温水で3～4回洗浄する。	3) 溶液中に不溶解性残さがない場合はろ過を省略してもよい。
4. 希　　釈	
4) 室温まで冷却した後，水で標線までうすめる。	
5. 測　　定	
5) 原子吸光光度計を用いてこの溶液をアセチレン−空気炎中に噴務し吸光度を測定する。	5) 分析試料の数が多い場合は，数試料ごとに特定の溶液を噴霧し，前の吸光度と比較し，測定条件の変動をチェックする。測定条件は装置によって異るのであらかじめ最適条件を調べておく。
6. 計　　算	
6) 検量線を用いてコバルト量を求め，次式によってコバルト含有率を算出する。	

手順および操作	備　　考
$Co\ (\%) = \frac{A}{W} \times 100$ A：コバルト検出量(g) W：試料はかりとり量(g)	

5. 検量線の作成

分析試料にできるだけ近い組成の溶液を作成し，それに標準コバルト溶液0～10mlを段階的に加え，4操作2，2)以降の手順に従って操作し，コバルト量と吸光度との関係線を求め，検量線とする。検量線は分析の都度作成する。

6. 解　　説

1) 本法はＪＩＳ Ｇ1257−1975 に基づいて作成した。

2) 本法はステンレス鋼中の銅，マンガンの分析に適用できる。

3) 試料の分解に用いられる塩酸，硝酸，過塩素酸，硫酸については，硫酸は添加量の増加とともにかなり急激に吸光度が低下するが，その他の酸については，20ml／100mlまでは添加量を増加させても吸光度の低下はごくわずかであり，ほとんど干渉しない。

4) コバルトの吸収を示す代表的な波長として，240.7，241.4，242.5，243.2，及び252.1 nmがあるが，この中で感度は240.7 nmが最もよく，242.5，252.1，243.2，241.4 nmの順に低くなる。240.7 nmと252.1 nm以外は鉄のバックグラウンドが大きく実用的でない。

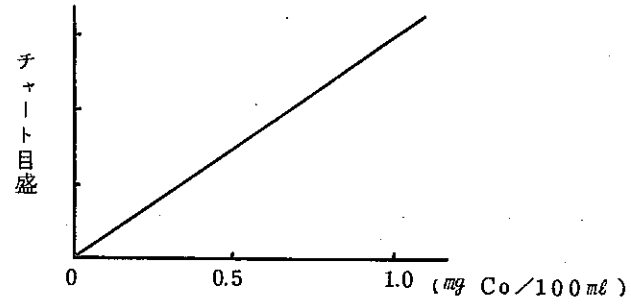
5) コバルト量が500μg／100ml 以上であれば，ニッケル，クロム，鉄は影響しないが，500μg Co／100ml以下になると影響するので検量線を作成する場合は分析試料にできるだけ近い溶液を用いる。

6) りん，硫黄は0.5％，けい素と銅は1％，マンガン，モリブデン，バナジウム，アルミニウム及びチタンは2％共存しても吸光度に干渉を与えない。

7) 測定条件の1例を示す。

装　　置	ジャーレルアッシュ AA−1型
波　　長	240.7 nm
ランプ電硫	15 mA
スリット幅	0.18 mm
アセチレン	3ℓ／min
空　　気	12ℓ／min

8) 検量線の1例



9−3 ニトロソR塩吸光光度法 (住金)

1. 要 旨

試料を硫酸とりん酸で分解し，過酸化水素水を加えて鉄などを酸化したのち，一定量分取する。クエン酸ナトリウムを加え，水酸化ナトリウムで pH を調節し，ニトロソR塩を加えてコバルト錯体を生成せしめ，硫酸でコバルト以外の錯体を分解する。この溶液をTOA−クロロホルムで抽出し，その吸光度を測定する。

2. 適用範囲

本法は，鋼中のコバルト含有率0.002%以上，0.50% 未満の試料に適用する。

3. 試薬及び装置

1) 硫 酸 (1+1)

2) 混 酸 (硫酸3，りん酸3，水14)

3) 過酸化水素水 (30%)

4) 水酸化ナトリウム溶液 (10w/v%)

5) くえん酸ナトリウム溶液 (20w/v%)

6) ニトロソR塩溶液 (0.2w/v%)

7) トリーn−オクチルアミン−クロロホルム溶液 (5w/v%)

トリーn−オクチルアミン5mℓをクロロホルム95mℓと混合する。(以下TOA−クロロホルム溶液と略す)

8) 脱コバルト鉄溶液 (10mg Fe/mℓ)

純鉄1.00gをビーカー (容量300mℓ) にはかりとり，塩酸10mℓを加え，時計ざらで覆い静かに加熱分解し，過酸化水素水5mℓを加えて鉄などを酸化したのち，加熱を続けてわずかに乾固させる。冷却後塩酸 (10+6) 10mℓを加えて塩類を加熱溶解する。室温まで冷却したのち，分液漏斗 (容量200mℓ) に塩酸 (10+6) 20mℓ で移し入れメチルイ

ソプチルケトン30mℓを加えて1分間激しく振り混ぜ，静置して二層に分離したのち下層の水溶液層を捨て，有機層に水20mℓを加えて1分間激しく振り混ぜ，静置したのち下層の水溶液層を元のビーカー（容量300mℓ）に移す。再び分液漏斗に水10mℓを加えて先の操作と同様にして元のビーカーに水溶液層を集める。この溶液を煮沸して大部分のメチルイソブチルケトンを揮散させたのち硝酸5mℓを加え，更に混酸40mℓを加えて加熱蒸発して白煙を発生させる。冷却後水を加えて塩類を加熱溶解し，冷却したのち，メスフラスコ（容量100mℓ）に水で移し入れ標線までうすめてよく振り混ぜる。

9) 標準コバルト溶液（10μg Co/mℓ）

金属コバルト（99.9%以上）0.5000gを塩酸20mℓで静かに加熱溶解し，水で500mℓにうすめ標準原液とする。原液を正確に100倍に水でうすめて標準溶液とする。

10) ビーカー（容量200mℓ）

11) メスフラスコ（容量100mℓ）

12) ピペット（容量10mℓ）

13) 分液漏斗（容量100mℓ）

14) pH計

15) 振とう機

16) 水　浴

17) 光度計

4. 操　作

手順および操作	備　考
1. 試料はかりとり	
1) 試料をビーカー（容量200mℓ）にはかりとる。	1) 試料はかりとり量 コバルト含有率(%) / 試料はかりとり量(g) 0.001以上0.1未満 / 0.500 0.1　以上0.5未満 / 0.100 標準試料を同時に定量して分析値をチェックする。 試薬のみの空試験値を並行して実施する。
2. 分　解	
2) 混酸20mℓを加えて，静かに加熱分解する。	2) クロム，タングステンなどの炭化物を含む場合には，硫酸白煙を発生させ炭化物などを分解する。

手順および操作	備考
3) 過酸化水素水（30％）5 mℓ を加えて鉄などを酸化し，引続き加熱して過剰の過酸化水素を分解する。	混酸で分解不完全な試料の場合には，王水15 mℓ で分解したのち，混酸20 mℓ を加え硫酸白煙を発生させたのち，水を加えて塩類を溶解する。 二酸化けい素その他不溶解残さを認めた場合は，ろ紙（5種A）を用いてろ過し，温硫酸（1＋100）を洗浄したろ洗液を合せる。
3. 希釈，分取	
3) 冷却後，メスフラスコ（容量100 mℓ）に移し入れ，水で標線までうすめてよく振り混ぜる。	
4) 10.0 mℓ をビーカー（容量200 mℓ）に分取する。	
4. pH調節	
5) くえん酸ナトリウム溶液（20 w/v％）20 mℓ を加え，液量を約80 mℓ とする。	6) pH を調節には，pH 計を用いる。 水酸化ナトリウムを過剰に加えた場合には硫酸（1＋10）を用いて調整する。
6) 水酸化ナトリウム溶液（10 w/v％）を用いて，pH を 6.5±0.5 に調節する。	
5. 錯体生成	
8) ニトロソR塩（0.2 w/v％）10 mℓ を加え，70～75℃の水浴中で約30 分間加温する。	8) ニトロソR塩によるコバルト錯体生成は，ときどきかき混ぜて行う必要がある。
9) 硫酸（1＋1）5 mℓ を加え，さらに1分間加温したのち室温まで冷却する。	9) 硫酸（1＋1）5 mℓ を加えて水浴中で加温することにより，コバルト以外の錯体は分解するが，ときどきかき混ぜて行う必要がある。
6. 抽　出	
10) 分液漏斗（容量200 mℓ）に少量の水で移し入れる。	
11) TOA－クロロホルム溶液（5 v/v％）10 mℓ を正確に加えて，30 秒間激しく振り混ぜ完全に二層に分離するまで静置する。	11) コバルト含有率 0.1 ％以上の場合は，TOA－クロロホルム溶液20 mℓ を用いる。

手順および操作	備　　考
7. 測　　定 12) 有機層を乾燥ろ紙（5種A）を用いてろ過し，吸収セルにとり，クロロホルムを対照液として波長550 nm付近の吸光度を測定する。 8. 計　　算 13) 次の式からコバルト含有率を算出する。 $\text{コバルト}(\%) = \frac{A}{W \times R} \times 100$ ここに，A：試料溶液のコバルト含有量(g) R：試料溶液の分取比 W：試料はかりとり量(g)	

5. 検量線の作成

コバルト含有率既知の標準試料を用いて，手順および操作1)以降に従って行い，吸光度とコバルト含有量との関係線を求めて検量線とするか，または脱コバルト鉄溶液（10 mg Fe/ml）を，ビーカー（容量200 ml）に10 ml，50 mlをそれぞれ6個づつ分取し，標準コバルト溶液（10 μg Co/ml）0～5.0 mlを加えて，手順および操作2)の備考2)以降に従って行い，吸光度とコバルト含有量との関係線を求めて検量線とする。

6. 解　　説

(1) 微量コバルト分析法としては，2−ニトロソ−1ナフトール抽出吸光光度法，コバルト−ニトロソR塩錯体−クロマト分離吸光光度法がJIS法として制定されているが，本法はこれら2法に比べ操作が簡単で，共存元素の影響，その他問題点もなく良好な精度が得られるので作成した。

(2) 鉄その他のマスキング剤として添加するくえん酸ナトリウム溶液（20 w/v %）は，20 ml共存しても，コバルト−ニトロソR塩錯体生成えの影響は認められない。

(3) コバルト−ニトロソR塩錯体生成時のpHの影響は，コバルト単独の場合にはpH5以下で低値を示すが，pH 5～10 では一定の吸光度を示し，鉄50 mg共存した場合にはpH 5～7の間において一定の吸光度を示しコバルト−ニトロソR塩錯体は定量的に生成される。

(4) ニトロソR塩溶液（0.2 w/v %）の添加量は，鉄50 mg共存の場合2.5 ml以上で，鉄15 mg＋ニッケル35 mg，鉄50 mg＋ニッケル10 mg共存している場合5 ml 以上で定量的にコ

バルトーニトロソR塩錯体は生成される。

(5) 呈色時の液量は，40～100 mℓでは特に影響はなく，錯体生成時間は，室温放置した場合60分以上で，70～75℃の水浴中では30分でほゞ定量的にコバルトーニトロソR塩の錯体は生成される。

(6) コバルトーニトロソR塩錯体以外の分解は，塩酸，硝酸，硫酸のいずれを用いても可能であるが，錯体をTOA－クロロホルム溶液で抽出する場合に，硝酸が存在すると全く抽出されず，塩酸では塩酸量の増加と共に抽出率が低下する傾向がある。硫酸の場合はこれらの影響は全く認められず，6Nの溶液が18 mℓ共存しても抽出は可能であるので錯体の分解には硫酸（1＋1）5 mℓを用い，30秒後には完全に分解する。

(7) コバルトーニトロソR塩酸体生成時の他元素の影響は，呈色液中にNi，Cr^{3+} 50 mg，W. 10 mg，Mn，Cu，Sn，Ti 1 mg。Aℓ，Mg，Ca，Pb，Znが0.5 mg共存しても特に認められないが，Cr^{+6} はTOA－クロロホルム溶液により抽出されるため妨害する。

(8) コバルトーニトロソR塩錯体の抽出は，クロロホルムだけでは抽出されないが，高分子アミンを加えることにより抽出されるが，その中でもTOAを用いた場合最も良好である。なおTOA濃度は1 v/v％以上で15秒間振り混ぜることにより定量的に抽出され，その錯体は150分後でも安定である。

(9) コバルトーニトロソR塩錯体の測定波長は，試薬でランクの吸光度が低く，一定値を示している550 nmを使用する。吸収曲線の一例を図1に示す。

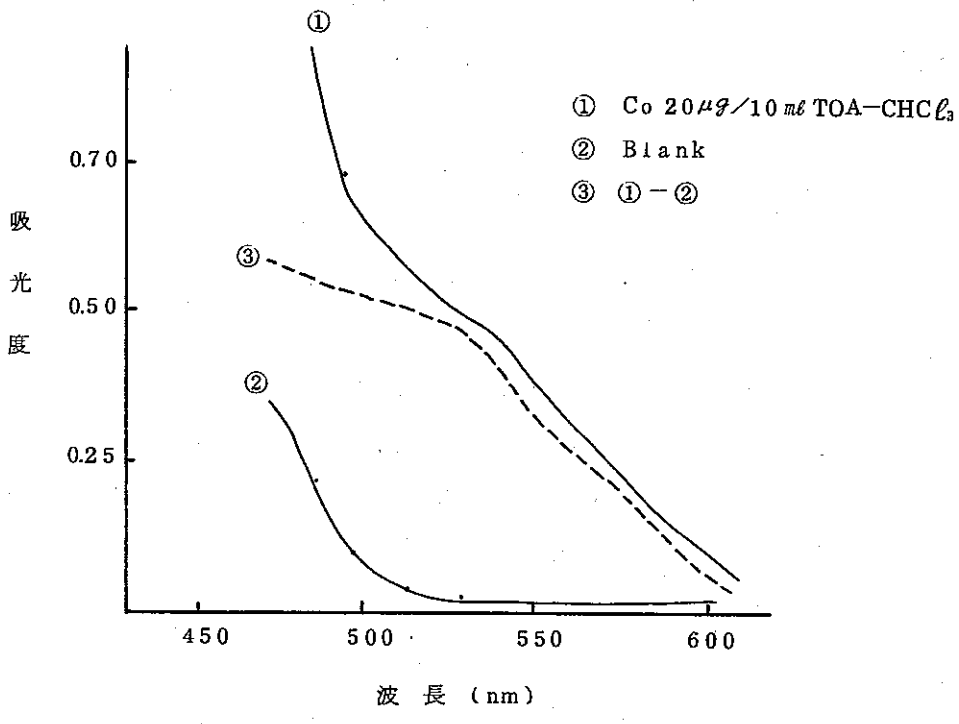


図1　吸収曲線の一例

(10) 検量線の一例を図2に示すが，鉄共存量により若干検量線の違いがあるので，試料はかりとり量が少ない場合は，脱コバルト鉄溶液を添加して試料はかりとり量が 0.50 g になるように調整して行った方が日常作業には便利である。

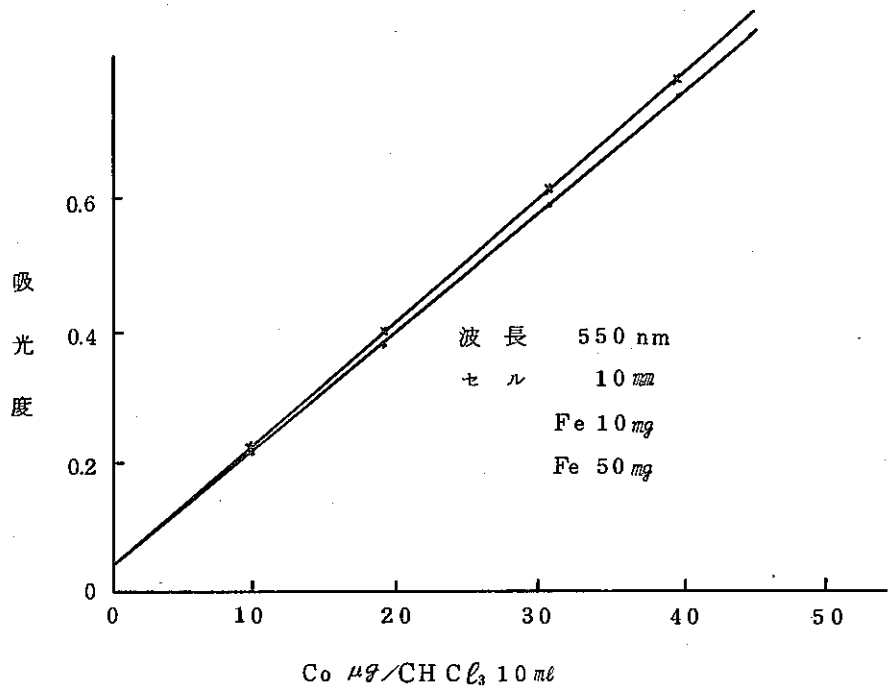


図2 検量線の一例

10. ほ う 素 (B)

10－1 蒸留分離－クルクミン吸光光度法 (動燃)

1. 要 旨

試料を王水で分解し硫酸－りん酸混酸を加えて加熱脱水する。これにメチルアルコールを加えてほう素をほう酸メチルとして蒸留分離をしたのち，塩酸－酢酸混酸とクルクミンを加え，硫酸－酢酸混酸を加え呈色させ，メチルアルコールで一定量に希釈し，波長550 nmでの吸光度を測定し，ほう素を定量する。

2. 適用範囲

本法は鉄，ステンレス鋼およびニッケル基合金中のほう素含有率0.0001%以上の試料に適用できる。

3. 試薬および装置

1) 王 水

2) 混 酸(a) 〔硫酸(1+1)＋りん酸2〕

3) 混 酸(b) (塩酸1＋酢酸2)

使用のつど調整する。

4) 混 酸(c) (硫酸1＋酢酸1)

5) 水酸化ナトリウム溶液(0.8%)

6) クルクミン溶液(0.15%)

クルクミン(植物性)0.15 gを酢酸に溶解して100 mlとする。

7) メチルアルコール(特級)

8) ほう素標準溶液(100 μg/ml)

ほう酸0.5715 gを水に溶解し1 lとする。使用の際は水で正確に希釈して使用する。

9) 冷却装置(ヤマト科学クールニクス)

10) 赤外線ランプ(100V 100W)

11) ウォーターバス

12) 蒸発乾固装置(図2)

13) 蒸留装置(図1)

14) 分光々度計

15) 吸収セル(10 mm)

A：蒸留フラスコ
B：試薬注入口
C：冷　却　管
D：受　　器
E：赤外線ランプ
F：窒素ガス送入口
G：冷却装置

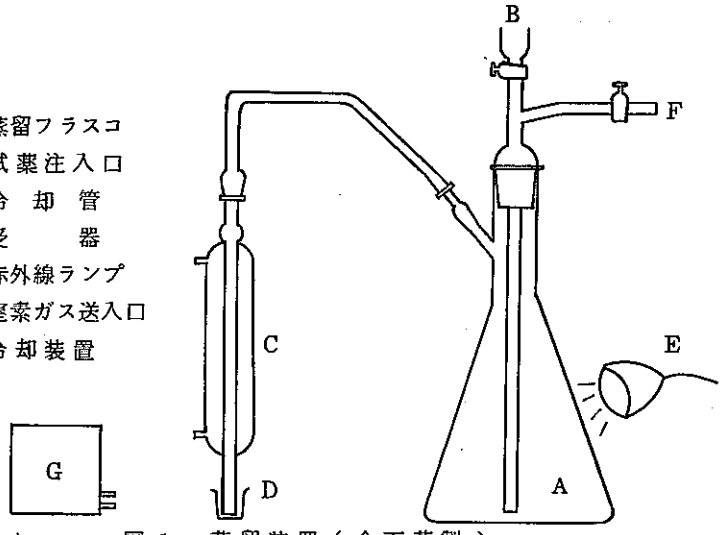


図１　蒸留装置（全石英製）

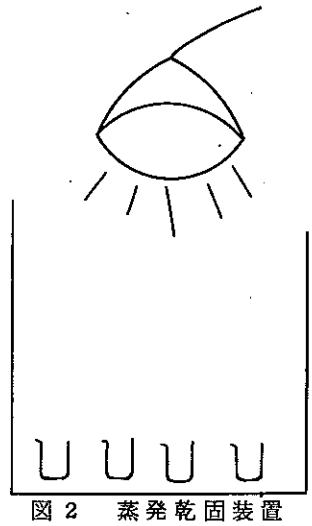


図２　蒸発乾固装置

4. 操　　作

手順および操作	備　　考
1. 試料はかりとり	
1) 試料を石英製蒸留フラスコ（５００mℓ）に正しくはかりとる。	1) 試料はかりとり量
2. 分　　解	
2) 王水２０ mℓを加えて加熱分解する。	2) ニッケル基合金の場合は混酸を使用する。
3. 白煙・脱水処理	
3) 混酸(a)１５mℓを加え，加熱して白煙をわずかに発生させる。	3) 白煙発生は約１分間とする。
4) 放冷後，蒸留フラスコの内面を少量の水で洗い流し，再び加熱をして白煙を約分間発生させ，水分を完全に除去したのち，蒸留フラスコに栓をして室温まで放冷する。	4) あまり長時間の加熱は蒸留時メチルアルコールに溶解しにくくなるので注意する。
4. 蒸　　留	
5) 受器に水酸化ナトリウム溶液（0.8％）5.0 mℓを入れて，冷却管(c)の流出口の先端が溶液中に浸るようにする。	5) 受器は石英ビーカー（５０mℓ）を使用する。
6) 蒸留フラスコにメチルアルコール４０	6) メチルアルコールと試料溶液の混合が不

ほう素含有率(%)	試料はかりとり量(g)
＜0.0005	0.5
0.0005～0.002	0.25
＞0.002	0.1

手順および操作	備考
mℓを加え振り混ぜる。	十分だと低値を示すので，十分混合する。
7) ただちに，あらかじめ窒素ガスを流してある蒸留装置に連結する。（図１）	7) 窒素ガスの流量は，逆流しない程度でよい。
8) 赤外線ランプで加熱蒸留して留出液量が２５ mℓになったら加熱蒸留をやめる。	8) 蒸留速度は，２０分間位で２５mℓになるのがよい。 また，冷却水を１０℃以下にするので，冷却管に水滴が付着して受器に流入することがあるので，冷却管にガーゼ等を巻くなどの処理をする。
9) メチルアルコールで冷却管の先端を洗い，白金ビーカー（１５０mℓ）に移し入れる。	
5. 蒸発乾固	
10) 蒸発乾固装置（図－２）に移し，赤外線ランプで加熱蒸発乾固する。	10) 赤外線ランプとの距離は約２５cm程度がよい。 またこれとは別に，ウォーターバスを使用してもよい。
6. 呈　色	
11) 放冷後，混酸(b) 1.0 mℓを加えて塩類をよくほぐす。次にクルクミン溶液（0.15％）5.0 mℓを加えよくかき混ぜて，１０分間放置する。	
12) 混酸(c) 4.0 mℓを加えよくかきまぜ混ぜて，２０分間放置する。	
7. 希　釈	
13) メチルアルコール約５０mℓを加えて呈色体を溶解し，ポリエチレン製メスフラスコ（１００mℓ）に移し入れ，メチルアルコールで標線までうすめ，よく振り混ぜ１０分間放置する。	13) ポリエチレン製メスフラスコは，乾燥したものが，十分メチルアルコールで洗浄したものを用いる。
8. 測　定	
14) 溶液の一部を吸収セル（１０mm）に移し入れ，水を対照に波長５５０nmでの吸光度を測定する。	
15) あらかじめ作成してある検量線を用い	

手順および操作	備　　考
て，ほう素量を求める。 9. 計　　算 16) ほう素含有量を次式によって計算する。 $\text{ほう素}(\%) = \frac{A}{W} \times 100$ A：ほう素検出量(g) W：試料はかりとり量(g)	

5. 検量線の作り方

純鉄（ほう素含有率0.0001％以下）0.500g を蒸留フラスコにはかりとり，ほう素標準溶液（1μg/ml）から，0～5.0 ml を階段的に加え，操作手順2) 以降に従って操作し，吸光度とほう素量との関係線を作成して検量線とする。

6. 解　　説

1) 本法は，住友金属㈱中央研究所で提案された方法に基づいて作成した。

2) 鉄，その他の元素からほう素を分離する蒸留分離法は，石英製の特殊な装置を必要とするが，鋼種に左右されず完全な分離法である。蒸留フラスコは試料の分解フラスコと兼用でき，溶解酸として硫酸とりん酸を用いることから，鋼中におけるほう化物は酸不溶性ほう素として1 ppm程度残るが，実際の分析法としては無視され，また水分の除去も簡単で，かつ完全に行い得る。

3) 混酸(b)の添加は，試料中のけい素および試料分解フラスコが，りん酸に溶解して蒸留の際にメチルアルコールによりけい酸エステルとして，けい素量で300～900μg 留出されるが，けい素のクルクミンに対する許容量は20μg以下と言われている。このけい素の妨害抑制に効果があり，1 mlを添加することにより，けい素の影響が除去できる。

4) クルクミン溶液（0.15％）の添加量は，ほう素5 μgで4～6 ml加えることにより吸光度が安定することから5 mlを用いることにした。クルクミン溶液添加後混酸(c)を添加するまでの放置時間は20 分まで特に有意差は認められないので10 分間とした。混酸(c)の添加量により空試験値も上昇するので適正添加量は4 mlとした。また混酸(c)添加後，完全呈色までの放置時間は15 分以上において完全呈色するので安全を見て20 分間放置することにした。

5) 呈色体をメチルアルコールで溶解したのちの放置時間は，5分以上で安定するので10分間とした。また，呈色錯体の安全性は，2時間までは影響がなかった。

6) 呈色前の水分および呈色体をメチルアルコールで溶解するため，この時点における水分の影響につては，吸湿は0.1 mlまでの影響はなく，通常操作上は問題ない。（酒井，大内）

7) 検量線の一例を図3に示す。

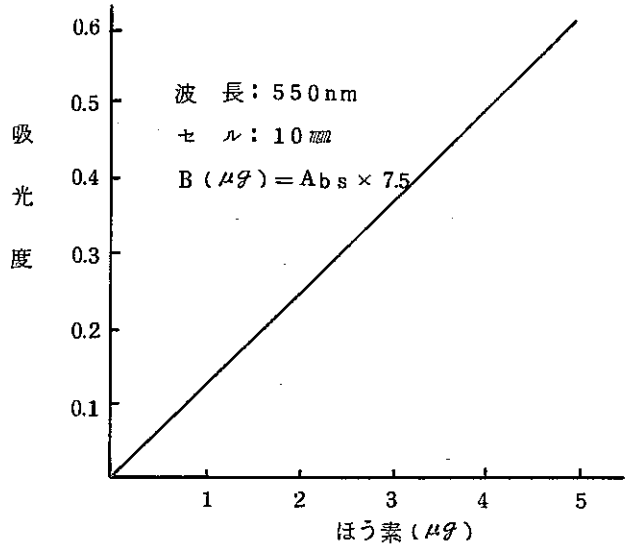


図3 ほう素検量線の一例

10－2 蒸留分離－クルクミン吸光光度法 （神鋼）

1. 要 旨

試料を塩酸及び硝酸で分解し，硫酸及びりん酸を加えて蒸発脱水する。これにメチルアルコールを加え，ほう素をほう酸メチルとしてアルカリ溶液中に蒸留し，鉄，その他から分離する。蒸留液からメチルアルコールを揮散させたのち，クルクミンによってほう素を呈色させその吸光度を測定する。

2. 適用範囲

鉄及び鋼中のほう素含有率0.1％未満の試料に適用する。

3. 試薬及び装置

1) 塩 酸

2) 硝 酸

3) 混 酸a：〔硫酸（1＋1）1＋りん酸2〕

4) 混 酸b：（塩酸1＋酢酸2） この溶液は使用のつど調整する。

5) 混 酸c：（硫酸1＋酢酸1） 密栓して保存する。

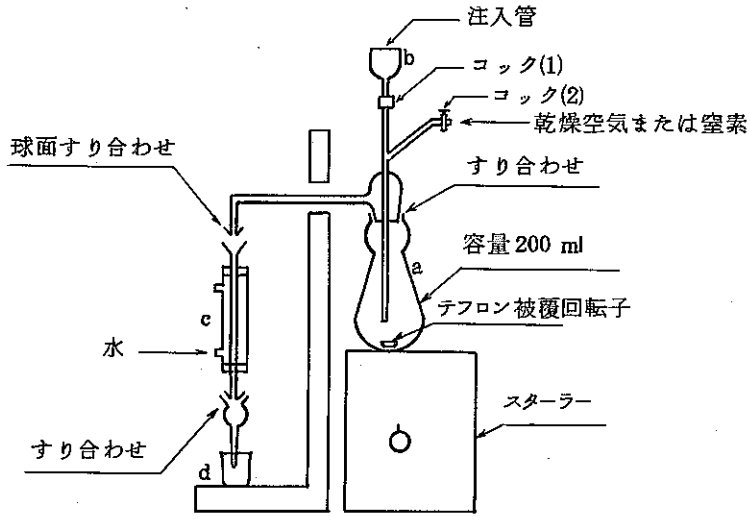
6) 水酸化ナトリウム溶液（0.8 w/v％）

7) クルクミン溶液（0.15w/v％酢酸溶液）：クルクミン（植物性）0.15gを酢酸100mlに溶解する。

8) メチルアルコール（99.5 v/v％）

9) 標準ほう素溶液（1 μg B/mℓ）：ほう酸 0.5715 g を水で溶解し，1,000 mℓ にうすめる。使用の際これを正しく100倍にうすめて標準溶液とする。

10) 蒸留装置



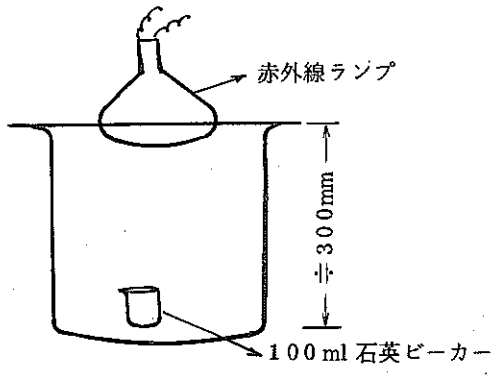
蒸留装置はメチルアルコールによってほう素をほう酸メチルとして鉄その他から蒸留分離することを目的とするもので，装置の各部分はすべて石英ガラスで作製し，容量 200 mℓ の蒸留フラスコ(a)，試薬注入管(b)，冷却器(c)，および容量 50 mℓ の受器(d)からなる。

11) 空気清浄装置

空気（又は N_2 ガス）を清浄乾燥することを目的とするもので，送入量を調節するための空びん，クロム酸飽和硫酸（硫酸比重 1.8290％）を入れた洗びん，固体水酸化ナトリウムまたはソーダ石灰を詰めた塔及び硫酸を入れた洗びんを順次連結する。

12) 蒸発乾固装置

ビーカー（容量 3 ℓ）又はそれに代る容器及び赤外線ランプ（110V−375W）を図の様にして使用する。



13) 冷却装置

電気冷却器又は氷により冷却管内を 10℃ 以下に冷却できる装置

4. 操　　作

手順および操作	備　　考
1. 試料はかり取り 1) 試料をはかり取って蒸留フラスコ（２００㎖）に移し入れる。	1) 試料はかり取り量 ほう素含有率(%) / はかり取り量(g) 0.001未満 / 0.500 0.001以上0.002未満 / 0.250 0.002以上0.005未満 / 0.100 ほう素含有率が上記の範囲を越える場合は，希釈又は分液操作を行う。 希釈による場合 定量上限(%) 2倍 / 5倍 / はかり取り量(g) 0.002 / 0.005 / 0.500 0.004 / 0.010 / 0.250 0.010 / 0.025 / 0.100 0.025%以上の試料については次の様に操作する。試料0.1gを石英ビーカーにはかり取り，手順及び操作 2) により分解した後，石英製メスフラスコ（１００㎖）に移し入れ，水で標線までうすめて振り混ぜ，これよりほう素量が5μg以下となるように蒸留フラスコに分取し，4. 3. 3) 以降に従って操作する。 全操作を通じて空試験を行い結果を補正する。同時に標準試料を分析し結果をチェックする。 試薬及び水についてはほう素含有率の可能な限り低いものを使用する。（予めチェックしておくとよい。）
2. 分　　解 2) 塩酸１０㎖，硝酸５㎖を加え，静かに加熱分解する。	
3. 白煙処理 3) 混酸a〔硫酸（１＋１）１＋りん酸２〕１５㎖を加え，加熱して白煙を発生させ，	3) 水分が残っていると低値を示すので，十分に脱水する。あまり長時間加熱すると塩

手順および操作	備考
放冷後フラスコ内面を少量の水で洗い再び加熱して白煙を発生させ，約10分間加熱を続け水分を完全に除去した後，テフロン製時計ざらでふたをし，室温まで放冷する。	が析出し，蒸留時メチルアルコールに溶解しにくくなるので注意する。
4. 蒸　留	
4) 蒸留フラスコを蒸留装置に連結する。	4) 冷却管の冷却水は10℃以下に冷却する。
5) 受器に水酸化ナトリウム溶液（0.8 w/v％）5.0 mℓ を入れ，冷却管Cの流出口の先端を溶液中に浸す。	
6) コック(1)を開き，コック(2)を閉じ，メチルアルコール 40 mℓを注入管から除々に加える。コック(1)を閉じスターラーを用いてよく混合した後コック(2)を開いてフラスコ内圧を安定させた後コック(2)は閉じる。	6) メチルアルコールを添加して混合する際，反応が激しいので，徐々に添加混合する。この際逆流することがあるので必要ならば，空気（又はN_2 ガス）を送りながら行うとよい。メチルアルコールと試料溶液との混合が不十分であれば低値となるので注意する。
7) 水酸化ナトリウム溶液が逆流しない程度に，必要ならば空気（N_2 ガス）を送りながら赤外線ランプで加熱蒸留し，留出液が25 mℓになったら加熱をやめ，コック(2)を開いて空気（N_2 ガス）を流しながら，冷却管の先端を少量のメチルアルコールで洗って受器を取りはずし，石英ビーカ（100 mℓ）又は白金ざらにメチルアルコールを用いて移し入れる。	7) 流出液が25 mℓとなるまで蒸留することにより，ほう素は完全に回収される。（受器に印をつけておくとよい。）蒸留速度は25 mℓ／10～20min となるように赤外線ランプの位置を調節する。冷却管に水滴が付着する場合は，脱脂綿を巻くなどの処置を行い，受器に水滴が流入するのを防ぐ。不溶性ほう素がある場合は操作7)の蒸留後の残液に水約30 mℓを加え，ろ紙（5種C）でろ過し，温水で洗浄後，残さはろ紙と共に白金るつぼに移し乾燥後 500℃ で灰化する。これに無水炭酸ナトリウム 0.5 gを加え融解し，温水で抽出する。これを蒸留フラスコに移し入れ，混酸a 15 mℓを加え，以下，4. 3. 3）以降の手順に従って操作する。
5. 乾　固	
8) 空気の流れを避け赤外線ランプで加熱蒸発し，乾固する。時計ざら（石英製又	8) 約3時間程度で乾固は終了する。あまり強熱すると塩類が飛散するのでゆるゆるかに

手順および操作	備考
はテフロン製）でおおい放冷する。	行う。赤外線ランプとの距離は300㎜程度がよい。
6. 呈　色	
9) 混酸b（塩酸1＋　酸2）1.0㎖を加え，テフロン棒で塩類をよくほぐし，クルクミン溶液　㎖でテフロン棒を洗いながら加えてよく混合する。混酸c（硫酸1＋　酸1）4.0㎖を加えよく混合して20分間放置する。	9) 混酸c添加後の放置時間は15分以上で一定の吸光度を示す。
10) メチルアルコールを加えて溶解し，乾燥したメスフラスコ（容量100㎖）にメチルアルコールで洗い移し標線までメチルアルコールでうすめよく振り混ぜる。	10) メスフラスコはメチルアルコールで十分洗浄したものを用いてもよい。 希釈による場合は，これより10.0㎖または25.0㎖をメスフラスコ（容量50㎖）に分取し，メチルアルコールで標線までうすめてよく振り混ぜる。4.7 11）に従って吸光度を測定する。
7. 測　定	
11) 溶液の一部を乾燥ろ紙（5種A）を用いてろ過し，ろ液の一部を光度計のセルにとり，水を対照とし波長550nm付近の吸光度を測定する。	
8. 計　算	
12) 検量線よりほう素量を求め，次式に従ってほう素含有率を計算する。 $\text{ほう素}(\%) = \frac{A}{W \times B} \times 100$ A：ほう素検出量(γ) B：分　取　比 W：試料はかり取り量(g)	

5. 検量線の作成

純鉄（ほう素含有率0.0001％以下）0.5000gを数個の蒸留フラスコにはかり取り，標準ほう素溶液（1μgB／㎖）0～5.0㎖を段階的に加え，以下4操作2. 2）以降に従って操作を行い，吸光度とほう素含有量との関係線を作成して検量線とする。ただし，純鉄中のほう素量は空試験値として補正する。

6. 解　　説

1) 本法は学振19委員第1分科会提出資資料，19委9775，第1－1546〔(住金㈱鋼管〕，19委－9841，第1－1559〔日本特殊鋼㈱〕，JIS G1227−1969，及び三社分析分科会提出資料，ステンレス鋼中の分析方法（住金）に基づいて作成した。

2) 本法は微量のほう素を感度良く定量できる優れた方法である。微量のほう素を定量する場合には，一般的な注意事項（汚染を妨ぐ）を厳守する必要がある。（可能ならば無じん室など，微量元素の分析専用の部屋で行うことが望ましい。）

3) りん酸の添加は蒸発濃縮の時，塩類の析出を防ぎ，溶液の突沸を防止することができ，また試料の分解もより完全となる。硫酸も試料の分解に効果があり，SO_3の白煙発生が脱水の目安となる。

4) 蒸留の際，逆流を防ぐためにガス（空気，N_2）を流すが，必要でない場合（逆流のおそれがない場合）はガスを流さなくてもよい。

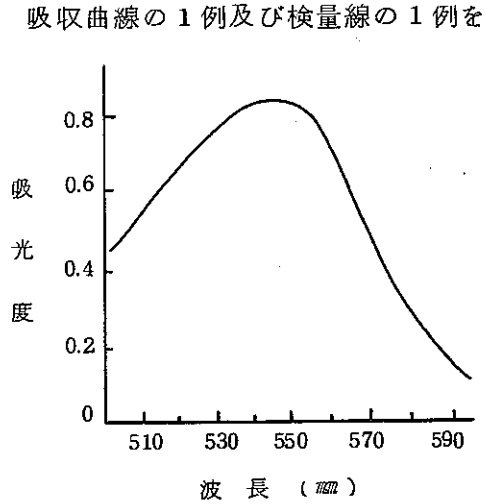
5) ほう酸メチル留出液の蒸発にあたっては，流動空気と接触を防ぐことが必要である。（ほう酸メチルの蒸発損失を防ぐ。）

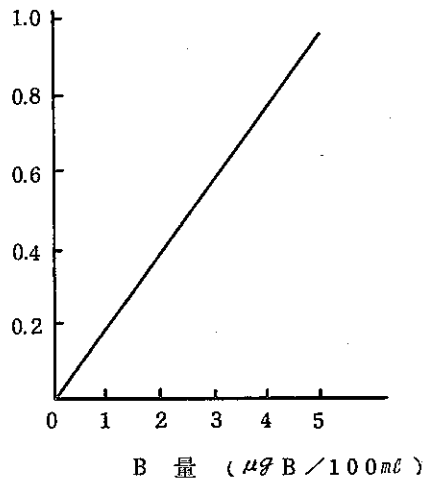
6) 本法はほう素をほう酸トリメチルエステル〔$B(OCH_3)_3$〕(b.p. 68.7°) として鉄などから蒸留分離するのであるが，この際，水が存在すると加水分解を起し，低値を与えるので，硫酸白煙による脱水を十分に行う。

7) 試料中のけい素及び石英フラスコがりん酸に溶解し，メチルアルコールによりけい酸エステルとして留出するが，この影響を除去するため混酸b（塩酸1＋　酸2）を添加する。この溶液の添加により約1.000μgまでのけい素の影響を除去できる。

8) クルクミン溶液の添加量は5～6mlで一定の吸光度を示す。クルクミン溶液添加後直ちに混酸c（硫酸1＋酢酸1）を加えてよい。混酸c添加量は4mlがよく，添加後15分間以上の放置で一定の吸光度を示す。メチルアルコールで定容に希釈後吸光度は直ちに一定となり，呈色後少なくとも20時間は安定である。

9) 吸収曲線の1例及び検量線の1例を示す。





N 841−76−24

10−3　メチレン青抽出吸光光度法　（神鋼）

1. 要　　旨

試料を王水で加熱分解し，硫酸及びりん酸を加えて硫酸白煙を発生させる。残さ処理を行った後，ふっ化水素酸とメチレンブルーを加えてほう素を呈色させ，これをジクロルエタンで抽出し，過剰のメチレンブルーを水洗して除いた後，吸光度を測定する。

2. 適用範囲

本法はステンレス鋼中のほう素含有率0.015％未満の試料に適用する。

3. 試　　薬

1) 王　　水（塩酸２，硝酸１）

2) ふっ化水素酸（５％）

3) 硫　　酸（１＋６）

4) りん酸（１＋２）

5) 硫酸第一鉄アンモニウム溶液（4w/v％）：結晶硫酸第一鉄アンモニウム［$FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$］4gを，水約50mlと硫酸（1+6）2mlに溶解し，水で正しく100mlにうすめる。

6) 無水炭酸ナトリウム

7) 過酸化水素水（15％）

8) フィチン溶液：フィチン（$Ca_3C_6H_{12}O_{24}P_6 \cdot 3H_2O$）2.5gに硫酸（1+3）10mlと水約100mlを加え，加熱して溶解し，ろ過後水で正しく250mlにうすめる。

9) ジクロルエタン（$CH_2C\ell CH_2C\ell$）

10) メチレンブルー溶液（0.001M）：メチレンブルー（$C_{16}H_{18}N_3C\ell S$）0.3739gを水に溶解し，正しく1000mlにうすめる。

11) 標準ほう素溶液（2.5μgB/ml）：純良なほう酸0.7144gを水に溶解して正しく，1000mlとしたものを標準原液とする。使用にあたってはこれを水で正しく50倍にうすめて標準溶液とする。

4. 操　　作

手順および操作	備　　考
1. 試料はかり取り 1) 試料を石英製ビーカー（100ml）にはかり取り，石英製（テフロン製）時計ざらでおおう。	1) 試料はかり取り量 ほう素含有率(%) / はかり取り量(g) 0.0001以上0.0015未満 / 1.00 0.0015以上0.0030未満 / 0.50 0.0030以上0.0060未満 / 0.25 0.0060以上0.0150未満 / 0.10 全操作を通じて空試験を行い結果を補正

手順および操作	備考
	する。同時に標準試料を分析し結果をチェックする。 なお用いる試薬及び水についてはほう素含有率の低いものを用いる。（ロットごとにチェックしておくとよい。）
2. 分解	
2) 王水20 mlを加えて加熱分解し，硫酸（1+6）25 mlを加え，加熱蒸発してゆるやかに硫酸白煙を発生させ，冷却後少量の水でビーカーの内壁を洗い，再び加熱蒸発してゆるやかに硫酸白煙を発生させ，冷却する。	
3. ろ過	
3) 水を加えて塩類を溶解し，ろ紙（5種C）およびポリエチレン漏斗を用いてテフロン製ビーカー（300ml）にろ過し，残さは温水で洗浄する。ろ液及び洗液は主溶液として保存する。	
4. 残さ処理	
4) 残さはろ紙とともに白金るつぼに移し乾燥後，約500℃で灰化する。	
5) 冷却後，無水炭酸ナトリウム2 gを加えて10分間以上加熱し，完全に融解する。	
6) 冷却後，保存していた主溶液に白金るつぼを移し入れ，注意して融成物を抽出し，るつぼは水で洗って取り出す。	
5. フィチン分離	
1) 温水を加えて液量を約200 mlとし，加熱煮沸させ，フィチン溶液10 mlおよび少量のろ紙パルプを加えて約10分間煮沸を続ける。5～10分間放置後，ろ紙（6種）およびポリエチレン漏斗を用いてろ過し，温水で5回洗浄する。	7) ニオブ，タンタルを含まない試料についてはこの操作を省略してよい。

手順および操作	備　　考
6. 分　取	
8) ろ液と洗液は250mℓのメスフラスコに移し，水で標線までうすめて振りまぜる。ただちに50.0mℓを正しく石英製ビーカー（100mℓ）にとり，りん酸(1+2)5mℓ，及び過酸化水素水（15%）5mℓを加えて加熱し，過剰の過酸化水素を分解する。引き続き加熱して10～15mℓに濃縮する。冷却後，少量の水で50mℓの目盛をつけたポリエチレン分液漏斗（250mℓ）に移し，ふっ化素酸5mℓを加えて，25±5℃で約40分間放置略する。	8) 10～15mℓに濃縮した際に，有機物が生じた場合は，硝酸を5～6滴加えて有機物を分解し，ゆるやかに硫酸白煙を発生させ，冷却後，少量の水でビーカーの内壁を洗い，この硫酸白煙を発生させる操作を2～3回繰り返して硝酸を完全に除く。
7. 抽　出	
9) 水を加えて液量を50mℓとし，硫酸第一鉄アンモニウム溶液（4w/v%）2mℓを加え，メチレンブルー溶液(0.001M) 5.0mℓを加えて振りまぜる。ただちにジクロルエタン25.0mℓを正しく加え，約1分間激しく振とうする。	9) メチレンブルー溶液を加えた後は，直ちにジクロルエタンを加え，抽出操作を行わないと，吸光度が低下するので注意する。
10) 10分間静置して二相に分離した後，有機相を別のポリエチレン分液漏斗（100mℓ）に取り出し，水10.0mℓを正しく加えて約2分間激しく振とうする。	10) 二相分離に要する時間は酸濃度により異なるが，本法では10分間が適当であり，この時間を厳守する。また有機相を別の分液漏斗に移すとき水相が混入すると誤差の原因となる。常に一定量の有機相を残すとよい。
8. 測　定	
11) 約15分間静置して，二相に分離した後，有機相の一部を脱脂綿でろ過し，光度計のセルにとり，ジクロルエタンを対照液として，波長657nm付近の吸光度を測定する。	
9. 計　算	
12) 検量線よりほう素量を求め，次式によってほう素含有率を算出する。	

手順および操作	備考
$\text{ほう素}(\%) = \frac{A}{W \times B} \times 100$ A：ほう素検出量(g) B：分取比 W：試料はかり取り量(g)	

5. 検量線の作成

ほう素低含有率の純鉄0.500gずつを数個の石英製ビーカー（100ml）に正確にはかり取り，標準ほう素溶液（2.5μgB/ml）0～6.0mlを段階的に加え，以下4操作2. 2）以降の手順に従って操作し，吸光度とほう素量との関係線を作成して検量線とする。ただし純鉄中のほう素量は空試験値として補正する。

6. 解説

1）本法はJISG1227−1969に基づいて作成した。

2）本法に用いる試薬類は，ほう素の微量域を対象とするので，特に純良な試薬を用いることが必要である。過酸化水素は同一メーカー品でも，異常に空試験値の高いものがあるので特に注意が必要である。イオン交換水は蒸留水より空試験値が高いので，水は蒸留水を用いる。

3）抽出操作前の水溶液中にそれぞれ少なくともNi20mg，Cr20mg，Co20mg，Mo3mg，V0.5mg，Nb0.1mg，Ta0.03mgまでの共存は影響しない。

4）分液漏斗はメチレンブルーが付着したものを使用すると，誤差の原因となるので，必要に応じ王水に浸漬し，硫酸（1＋2）で洗った後，水でじゅうぶん洗浄する。

5）ほうふっ化物が完全に生成するまでの時間については，酸濃度が高いほど，温度が高いほど短くなるが，酸濃度が高いと空試験値を増し，ほう素の吸光度を下げ，温度は30℃を越すと少しずつ低値を示すので，25±5℃がよい，本操作によればほうふっ化物の生成は約30分間で完全である。

6）抽出時の試料溶液の液量が増すと空試験値は低下してくるが，ほう素の吸光度の低下の方が著しいので液量を一定にする。

7）酸不溶性残さの中にクロムがある場合，炭酸ナトリウムで融解するとクロムは6価に酸化され，これは少量でも定量値に影響する。従って硫酸第一鉄アンモニウムでクロムを還元することにした。

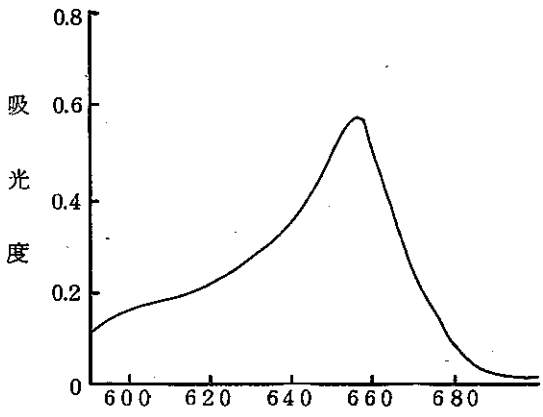
8）有機相を水洗するのは，有機溶媒相に溶けこんでいる過剰のメチレンブルーを洗浄するためで，この操作により空試験値を低くし，また再現性が向上する。水洗のための振とう

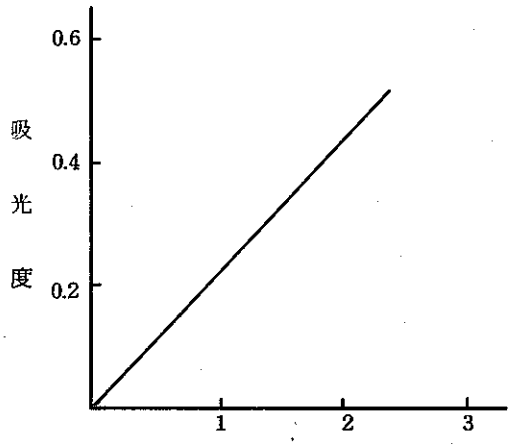
時間は，ほぼ１分間以上でよい。

9) ホウ酸の揮散については，塩酸，硝酸などの揮発性の酸の溶液を乾固したり，過塩素酸の溶液を蒸発して白煙処理を行わない限り，考慮しなくてよい。また硫酸溶液の場合は，蒸発して白煙処理をすると短時間ならば変化はないが，１０時間以上の長時間にわたると低値を得るようになる。

10) 本法は希ふっ化水素酸でBF_4^-を生成させ，メチレン青とイオン会合錯体を生成させジクロルエタンで抽出する方法である。

11) 吸収曲線の１例及び検量線の１例を示す。





１０−４　蒸留分離−クルクミン吸光光度法　（住金）

1. 要　　旨

試料を王水で分解し，硫酸，りん酸の混酸を加えて加熱脱水する。メチルアルコールを加え，ほう素をほう酸メチルとして蒸留分離したのち，混酸（塩酸，酢酸）とクルクミンを加え，混酸（硫酸＋酢酸）を加えて呈色させ，メチルアルコールで一定量に希釈したのち吸光度を測定する。

2. 適用範囲

本法は，鋼中のほう素含有率0.00005以上0.10％未満の試料に適用する。

3. 試薬及び装置

1) 王　　水

2) 混　　酸(a)　（硫酸（1＋1）＋りん酸２）

3) 混　　酸(b)　（塩酸１＋酢酸２）　使用の都度調製する。

4) 混　　酸(c)　（硫酸＋酢酸１）　　密せんして保存する。

5) 水酸化ナトリウム溶液（0.8 v/v％）　ポリエチレン容器に保存する。

6) クルクミン溶液（0.15 w/v％）

クルクミン（植物性）0.15gを酢酸に溶解して，100mlとする。

7) メチルアルコール（99.5%）

8) 標準ほう素溶液（1μg/ml）

ほう酸0.5715gを水で溶かして，1000mlとして標準原液とする。これを正しく100倍にうすめて標準溶液とする。

9) 石英ビーカー（容量100ml，または白金蒸発ざら）

10) メスフラスコ（容量50ml，100ml）

11) メスシリンダー（容量20ml）

12) ピペット（容量10ml，25ml）

13) メスピペット（容量5ml）

14) メスピペット（ポリエチレン製容量5ml）

15) 蒸留装置（図1）

蒸留装置は，すべて石英ガラス製で作製したもので，容量200mlの蒸留兼試料分解を兼ねたフラスコ(a)，試薬注入管(b)，冷却器(c)及び容量約100mlの受器(d)からなる。

16) 空気清浄装置

乾燥空気を送るためのもので，空びん，クロム飽和硫酸を入れた洗浄びん，固体水酸化ナトリウムまたは，ソーダ石灰を詰めた管及び硫酸を入れた洗浄びんを連絡する。

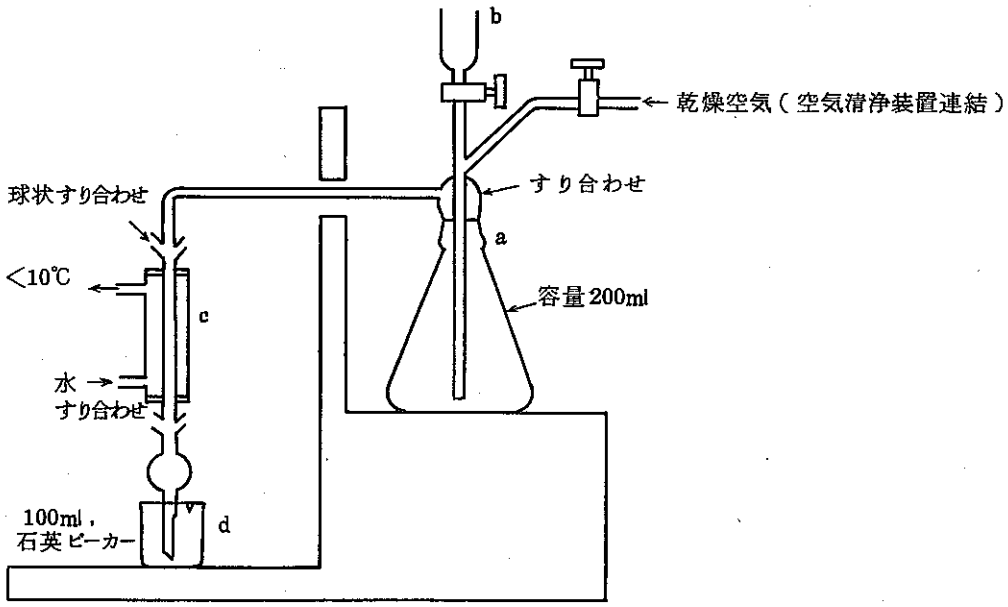


図1　蒸留装置の一例

17) 蒸発乾固装置

ビーカー（容量3ℓ）および赤外線ランプ（100V−375W）を図2のようにして使用

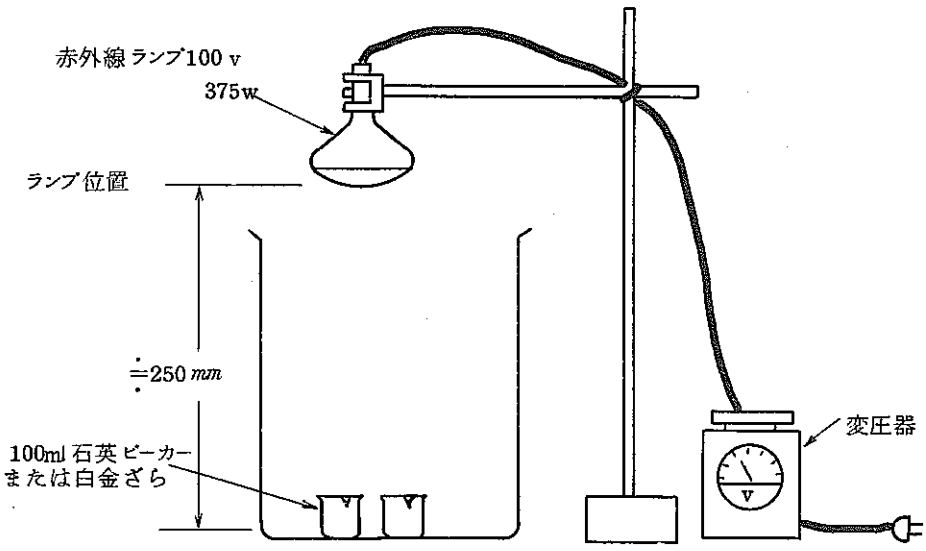


図2　蒸発乾固装置の一例

18) 電気冷却器または氷水などにより，冷却管内を10 ℃以下に冷却することの出来る装置。

19) 光　度　計

4. 操　　作

手順および操作	備　　考
1. 試料はかりとり 1) 試料を蒸留フラスコ（容量200 mℓ）にはかりとる。	1) 試料はかりとり量 ほう素含有率(%) / 試料はかりとり量(g) 0.00005以上0.001未満 / 0.500 0.001　以上0.002未満 / 0.250 0.002　以上0.005未満 / 0.100 希釈法によるとき 試料はかりとり量(g) / 定量上限(%) 2倍 / 5倍 0.500 / 0.002 / 0.005 0.250 / 0.004 / 0.010 0.100 / 0.010 / 0.025 標準試料を同時に定量して，分析値をチェックする。試薬のみの空試験を並行して実施する。 0.025%以上の試料は，分液操作を行う。
2. 分　　解 2) 王水15 mℓを加えて，静かに加熱分解	

手順および操作	備　　考
する。	
3. 脱水処理	
3) 混酸(a)〔硫酸（1＋1）＋りん酸2〕15 mℓを加え，加熱して白煙をわずかに発生させる。	
4) 冷却後フラスコ内壁を少量の水で洗い流し，再び加熱して白煙を発生させ，なお約10分間加熱して水分を完全に除去したのち，時計ざらでふたをして室温まで冷却する。	4) フラスコ内壁に付着した残さを完全に分解するために内壁を水で洗浄する。 水分が残っていると，低値を示すから完全に脱水する必要がある。水分除去の確認は加熱したフラスコの口に乾いた時計ざらを置いて，水滴が付着しなくなるまで加熱する。あまり長時間の加熱は，蒸留時メチルアルコールに溶解しにくくなるので注意が必要する。加熱の温度は，熱板の表面温度で300℃位が適当である。ほう素含有率が0.025％以上の場合は，石英ビーカーに試料0.100gをはかりとり，手順および操作2により分解したのち，石英製メスフラスコ（容量100mℓ）入れ，水で標線までうすめて振り混ぜ，これよりほう素量が5 μg 以内となるように蒸留フラスコに分取し，手順および操作3以降に従う。
4. 蒸　　留	
5) 蒸留フラスコを蒸留装置に連結する。	5) 冷却管の冷却水は，10℃以下であることが必要である。
6) 受器に水酸化ナトリウム溶液（0.8 w/v％）5.0 mℓを入れ，冷却管(c)の流出口の先端が溶液中に浸るようにする。	
7) コック(1)を開き，コック(2)を閉じ，メチルアルコール40 mℓを試薬注入口(b)から徐々に加え，コックを閉じ，初めはゆるやかに，そしてよく混合し反応がおさまったならば直ちにコック(2)を開き，フラスコ内圧を安定させる。	7) メチルアルコールを添加して混合する際，逆流することがあるから注意する。必要ならば空気を送りながら行うとよい。 メチルアルコールを添加して混合する際テフロン被覆の回転子を入れ，強力なマグネットを用い，ゆるやかにかくはんすると便利である。回転子はそのまゝで蒸留する。

手順および操作	備　　考
	メチルアルコールと試料溶液の混合が不充分だと低値を示すから，充分に混合する。
8) 水酸化ナトリウム溶液が逆流しない程度に，必要ならば空気を送りながら，赤外線ランプで加熱して留出量が25 mlになったら加熱をやめ，コック(1)を開く。	8) 流出液は25 mlまで蒸留すれば，ほう素はほぼ完全に回収される。 留出速度は，10〜20分間で25 mlとなるのがよく，これには赤外線ランプの位置を調節して合わせる。 湿度の高いとき，冷却管に水滴が付着して受器に流入することがあるので，冷却管にろ紙またはアスベルトを巻くなどの処置をする。不溶性ほう素のある場合は，操作8)の蒸留後の残さに水約30mlを加え，ろ紙（5種C）でろ過し，温水で洗浄し残さは，ろ紙と共に白金るつぼに移し乾燥後500℃で灰化する。これに無水炭酸ナトリウム0.5 gを加え融解し，温水で抽出する。これを蒸留フラスコに移し入れ，混酸(a) 15 mlを加え操作(3)以降によって，不溶性ほう素含有率を求める。
5. 蒸発乾固	
9) メチルアルコール5 mlをスポイトにとり，その一部で，冷却管の先端を洗い留出液は残りのメチルアルコールで石英ビーカー（容量100ml）または白金ざらに洗い移す。	
10) 空気の流れを避け，赤外線ランプで加熱蒸発乾固する。時計ざらでふたをして，室温まで冷却する。	10) 加熱蒸発は，3 lビーカー中などで行うとよい。あまり強熱すると塩類が飛散するので，ゆるやかに行う必要がある。赤外線ランプとの距離は約250 cm程度あけるのがよい。
6. 呈　　色	
11) 混酸(b)（塩酸1＋酢酸2）1.0 mlを加えテフロン捧で塩類をよくほぐし，クルクミン溶液5.0 mlでテフロン捧を洗いながら加えよく混合したのち，10分間放	11) 蒸留されたけい素がビーカー壁にこびり付き，ほう素を包合し反応を妨げるため，テフロン捧などほう素を含まないものでよくほぐしてやる。

手順および操作	備考
置する。	
12) 混酸(c)（硫酸１＋酢酸１）4.0 mℓ を加え，よく混合して２０分間放置する。	12) 呈色体は約１５分以上放置で完成するので，２０分間放置することにした。放置中はいずれも時計ざらでふたをしておくことが必要である。
7. 希　釈	
13) メチルアルコール約５０mℓを加え呈色体を溶解し，乾燥したメスフラスコ（容量１００mℓ）に移し入れ，石英ビーカー内は，メチルアルコールを用いて洗い移し，メチルアルコールで標線までうすめよく振り混ぜ１０分間放置する。	15) メスフラスコは乾燥したもの，または充分にメチルアルコールで洗浄したものを用いる。
14) 希釈によるものは，これより１０.０ mℓ または２５.０mℓ をメスフラスコ（容量５０mℓ）に分取し，メチルアルコールで標線までうすめてよく振り混ぜる。	14) 希釈法による場合５倍までは，同一検量線が使用出来るが，これ以上は実験をしていないので，試料をはかりとり再試験を行う必要がある。
8. 測　定	
15) 溶液の一部を乾燥ろ紙（５種Ａ）を用いてろ過し，ろ液の一部を光度計の吸収セルにとり，水を対照液として波長550 nm 付近の吸光度を測定する。	15) この呈色体は少なくとも２時間は安定である。希釈法以外で検量線をオーバした場合は，希釈法の範囲内で希釈法により測定することが出来る。 対照液は，重クロム酸カリウム溶液（１ w/v％）程度を用いてもよい。（重クロム酸カリウム溶液（１ w/v％）の吸光度は，水に対して0.０７０程度である。）
9. 計　算	
16) 試料溶液の吸光度から空試験の吸光度を差し引いた吸光度から，あらかじめ作成してある検量線からほう素含有量を求め，次の式からほう素含有率を算出する。 $\text{ほう素}(\%) = \frac{A}{W \times R} \times 100$ ここに，A：試料溶液のほう素含有量(γ) R：試料溶液分取比 W：試料はかりとり量(γ)	

5. 検量線の作成

純鉄（ほう素含有率 0.0001％以下）0.500 g を蒸留フラスコに数個はかりとり，標準ほう素溶液（1 μg B/mℓ）0～5.0 mℓを段階的に加え，手順および操作 2)以降に従って行い，吸光度とほう素含有量との関係線を作成して検量線とする。ただし純鉄中のほう素量は，空試験値として補正する。

6. 解　　説

(1) 微量ほう素の定量法としては，蒸留分離－クルクミン吸光光度法，メチレン青－ジクロルエタン抽出直接吸光光度法，蒸留分離メチレン青－ジクロルエタン抽出吸光光度法などがあるが，これらの方法は一長一短があり，日常作業分析法としては相当の熟練が必要であることから，蒸留分離後硫酸によるクルクミンの呈色法を組合せ，抽出操作を省き，比較的簡単に微量ほう素が精度よく定量出来る方法であるので作成したものである。

(2) 鉄その他の元素からほう素を分離する蒸留法は，石英製の特殊な装置を必要とするが，鋼種に左右されず完全な分離法である。蒸留フラスコは試料分解フラスコと兼用でき，溶解酸として硫酸とりん酸を用いることから鋼中におけるほう化物は，酸不溶性ほう素として1 ppm 程度残ると云われているが，実際の日常作業分析法としては無視され，水分の除去も簡単で，かつ分誰が完全に行い得る。

(3) 混酸(b)の添加は，試料中のけい素及び試料分解フラスコがりん酸に溶解して，蒸留の際にメチルアルコールによりけい酸エステルとしてけい素量として300～900 μg 程度留出されるが，けい素のクルクミンに対する許容量は 20 μg 以下と云われている。このけい素妨害抑制に効果があり，塩酸1＋酢酸2，1 mℓを添加することによりけい素の影響が除去できる。

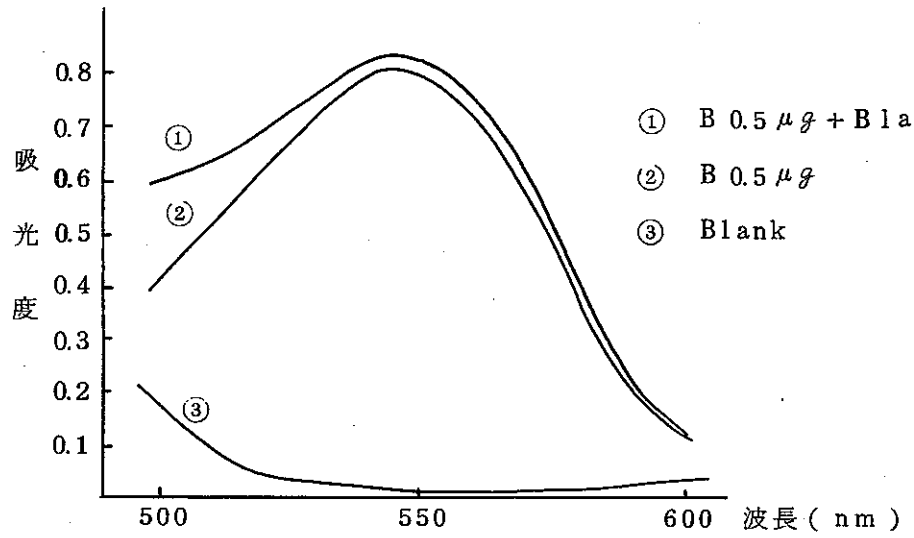
(4) クルクミン溶液（0.15 w/v％ 酢酸溶液）の添加量は，ほう素5 μg で 4～6 mℓ加えることにより吸光度が安定することから5 mℓを用いた。クルクミン溶液添加後混酸(c)を添加するまでの放置時間は，20分まで特に有異差は認められないので10分間とし，混酸(c)の添加量は3～6 mℓまでの間で吸光度は安定するが，添加量により空試験も上昇するので適正添加量は4 mℓとしたが，混酸添加後完全呈色するまでの放置時間は，15分以上において完全呈色するので20分間放置することにした。

(5) 呈色錯体をメチルアルコールで溶解したのちの放置時間は，5分以上で安定するので10分間とした。また呈色錯体の安全性は2時間までは影響はなかったので20分間とした。なお呈色時の温度の影響は20～40℃の間では温度の上昇とともに吸光度は少しは減少するが，実用上は問題はない。

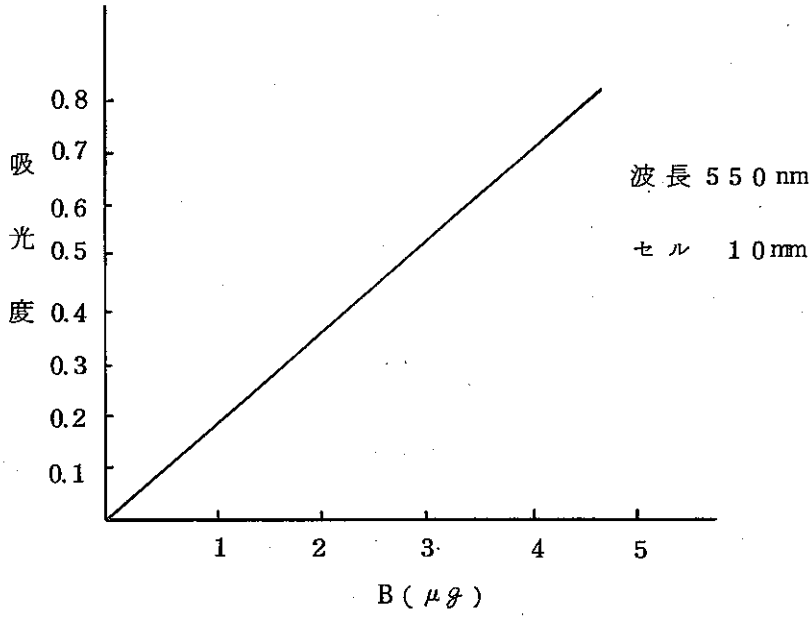
(6) 希釈法による定量値拡大による同一検量線の可否については，安定性は良好で検量線は基本操作と同一である。

(7) 呈色前の水分及び呈色体をメチルアルコールで溶解するため，この時点における水分の影響については，吸湿は0.1 mℓまで影響はなく，肉眼的観察では，蒸留乾固後の吸湿程度ならば0.1 mℓ以下であるので問題はない。メスフラスコについてはある程度水分があると空試験値を引いた値は一定となるが，試料溶液と空試験値の水量条件を一定にすることは困難なので，メスフラスコは乾燥するか，メチルアルコールで充分洗浄したものを用いる必要がある。

(8) 本法における吸収曲線および検量線の一例を次に示す。



吸収曲線の一例



検量線の一例

11. 窒　　素　(N)

11－1　蒸留中和滴定法（動燃）

1. 要　　旨

試料を塩酸で分解し，これに水酸化ナトリウムを加えて水蒸気蒸留を行ない，留出したアンモニアをほう酸溶液に吸収させ，スルファミン酸標準溶液で滴定する。

なお不溶解残さ中に窒素が含まれているときは，不溶解残さをろ過し，これに硫酸，硫酸カリウムおよび硫酸銅で分解し，この溶液を水酸化ナトリウムでアルカリ性にしたのち，前記の場合と同様に処理してスルファミン酸標準溶液で滴定する。前後の滴定の合量を求める。

2. 適用範囲

この方法は窒素含有率の全範囲に適用する。

3. 試薬および装置

1) 塩酸（１＋１）

2) ほう酸溶液（0.5 w/v％）

3) 水酸化ナトリウム溶液（５０w／v％）

4) 硫酸

5) 硫酸（１＋５）

6) 硫酸カリウム

7) 硫酸銅

8) スルファミン酸標準溶液（1.0４０g $HOSO_2NH_2$／ℓ）

スルファミン酸（容量分析用標準試薬）1,0４０gを水に溶かし，1,０００mℓ のメスフラスコに移し入れ，水で標線までうすめる。この溶液１mℓは窒素0.０００１５gに相当する。

9) メチルレット・メチレンブルー混合溶液

メチルレッド0.１２５gとメチレンブルー0.０８３g をエチルアルコールに溶解し，エチルアルコールで１００mℓにうすめる。

10) 水蒸気蒸留装置

水蒸気蒸留装置（図１参照）は硬質ガラスで作製し，容量２.５ℓの水蒸気発生フラスコ(a)，５００mℓのトラップ(b)，７５０mℓの蒸留フラスコ(c)，漏斗(d)，球室（f_1，f_2，f_3）および冷却じゃ管(e)からなる。

トラップ(b)底部の小管にはピンチコックを付けたゴム管を接続し，トラップ(b)中にそう入した水蒸気導管の先端(g)には小孔１個をあける。また蒸留フラスコ(c)中にそう入した水蒸気導管の先端部(j)は小孔５個つける。

連結部（j_1，j_2，j_3）はいずれもＪＩＳＲ３６５１の28/12共通球面すり合わせとする。水蒸気発生フラスコ(a)および蒸留フラスコ(e)のすり合わせ部（j_4，j_5）はそれぞれＪＩＳＲ３６４６の㊿29/42共通テーパーすり合わせとする。

11) ビュレット（１０㎖）

4. 操　　作

手順および操作	備　　考
1. 試料はかり取り	
1) 試料約１ｇを正確にコニカルビーカー（300㎖）にはかり取る。	1) ステンレス鋼は通常１ｇでじゅうぶんであるが，窒素含有率の少ない試料は３～５ｇはかり取る。
2. 分　　解	
2) 塩酸（１＋１）70㎖を加え，時計ざらでおおい，水浴上で加熱して分解する。分解終了後時計ざらの裏面に付着した溶液は少量の水でビーカー中に洗い落とす。 不溶解残さ中に窒素が含まれているときはろ紙（５種ＢまたはＣ）でろ過し，水でじゅうぶんに洗浄し，ろ液および洗液はビーカーに集め主溶液とする。洗浄後の残さおよびろ紙は，試料分解時のビーカーあるいはケールダールフラスコ（300㎖）に入れ，硫酸カリウム10ｇ，硫酸銅１ｇおよび硫酸20㎖を加える。徐々に加熱して水分を蒸発させたのち，時計ざらでおおい約１時間煮沸する。室温まで冷却後約100㎖を加え，しばらく煮沸して二酸化いおうを除去したのち冷却する。	2) 塩酸（１＋１）の代わりに硫酸（１＋５）を用いてもよい。 塩酸単独で分解困難な試料は過酸化水素水を加えてもよい。この場合は塩酸（１＋１）100㎖，過酸化水素水（30%）10㎖を加える。ただし過酸化水素水にはアンモニウム塩を含み，空試験値の高いものがあるので注意しなければならない。
3. 蒸　　留	
3) 蒸留フラスコ(c)に水酸化ナトリウム溶液（50w/v%）55㎖を入れ，受器シリンダーにはほう酸溶液（0.5w/v）20㎖を正しく入れて冷却じゃ管(e)の先端	3) 新しく組立てた蒸留装置または引続き使用しなかったものは，冷却じゃ管に水を通さないで２～３時間水蒸気を通して装置をじゅうぶん洗浄する必要がある。

手順および操作	備考
が液中にはいるように装着する。つぎに漏斗(d)から静かに試料溶液を流し入れたのち，少量の水でビーカーおよび漏斗(d)を洗い流し液量を250～300mlとする。	
4) 水蒸気発生フラスコ(a)から水蒸気を送り，水蒸気蒸留を行う。受器シリンダー中の全液量が約120mlに達したならば，受器シリンダーを下げて冷却じゃ管(e)の先端を液面から離し，なおしばらく蒸留を続けて冷却じゃ管の内部を洗い流す。さらに冷却じゃ管の先端部の外側を水で洗い流したのち，受器シリンダーを取りはずす。	4) 蒸留による留出量については，冷却じゃ管の状態（巻数，太さ）に依存すると考えられる。留出液量は大体100mlでよいが，念のため受器中の全液量が約120mlに達するまで行なうことにした。本法の装置を用いた場合，受器のシリンダーを取り出したのち，投込ヒータの電源を断つと，トラップ(b)内は直ちに減圧となり，蒸留廃液は蒸留フラスコ(c)からトラップ(b)に逆流する。次にトラップ下部のピンチコックを開いて廃液を抜き取り，次の蒸留に備える。
4. 滴　　定	
5) 受器シリンダーの溶液をコニカルビーカー（容量300ml）に移し入れ，これにメチルレッド・メチレンブルー混合溶液3～4滴加え，スルファミン酸標準溶液で滴定する。	5) 留出液の放置時間については特に影響ない。 緑色から赤紫色に変色した点を終点とする。
5. 計　　算	
6) 次式から窒素含有率を算出する。 $窒素(\%)=\frac{(V_1-V_2)\times f}{W}\times 100$ V_1：試料の滴定に要したスルファミン酸標準溶液量(ml) V_2：空試験の滴定に要したスルファミン酸標準溶液量(ml) f：スルファミン酸標準溶液の力価	6) 試料のみを省いた空試験を本操作手順に準じて行ない空試験に要したスルファミン酸標準溶液使用量を差引く。空試験値は主溶液処理の場合は窒素として0.04mg以下，残さ処理の場合は0.1mg以下であることが必要で，通常，試料の窒素定量を行なう前に5回の空試験を行いその平均値を採用する。

手順および操作	備考
(N g/ml) W：試料はかり取り量(g)	

5. 解　　説

1) 本法はJIS G1228−1969および3社分析技術研究会成果報告書・ジルコニウム合金の分析法(III)　4窒素を参考に作成したものである。

2) 本法の原理は試料を塩酸あるいは硫酸などの鉱酸に溶解し，試料中の窒素をアンモニウム塩に変え，アルカリ溶液を加えて加熱してアンモニアを蒸留し，このアンモニアを滴定法によって定量することに基づいている。

3) 蒸留法は水蒸気蒸留法の導入によって蒸留時間が短縮され，また装置についても多くの改良が加えられた結果，非常に便利になった。また水蒸気の代わりに窒素ガスを蒸留フラスコに吹き込みながら加熱蒸留する方法もある。

4) 鋼中の窒素は窒化鉄のように希酸に容易に溶解するものもあるが，ある種の窒化物，例えばチタン，バナジウムなどの窒化物は希酸にほとんど溶解しないで残留物に残るので，不溶解残さの処理を行なう必要がある。

5) 試薬はすべて窒素化合物含有率のできるかぎり低いものを使用するのが望ましい。試薬中のアンモニウム塩だけでなく，窒素の酸化物(NO_2, NO_3)でも試料分解のとき発生機の水素によって，水蒸気蒸留のとき第一鉄塩によって一部還元され，アンモニウム塩となり影響する。この窒素化合物は空試験では定量されない。したがって試薬は純品を使用しなくてはいけないが，通常1級品程度の試薬であれば，そのなかには窒素酸化物はほとんど含まれておらず，空試験値を差し引けばじゅうぶんである。

6) 大気中にアンモニアあるいは窒素酸化物の多い所では空試験値を増大するから，そのようなふん囲気はできるだけ避けるべきである。

（兼子，岡本）

11−2　蒸留中和滴定法（神鋼）

1. 要　　旨

試料を塩酸で分解し，不溶解残さをろ過する。ろ液を水酸化ナトリウムでアルカリ性にした後，水蒸気蒸留を行い，留出したアンモニアをほう酸溶液に吸収させ，スルファミン酸標準溶液で滴定する。不溶解残さを硫酸，硫酸カリウム及び硫酸銅で分解し，この溶液を水酸化ナトリウムでアルカリ性にした後，ろ液の場合と同様に処理してスルファミン酸標準溶液で滴定する。前後の滴定の合量を求める。

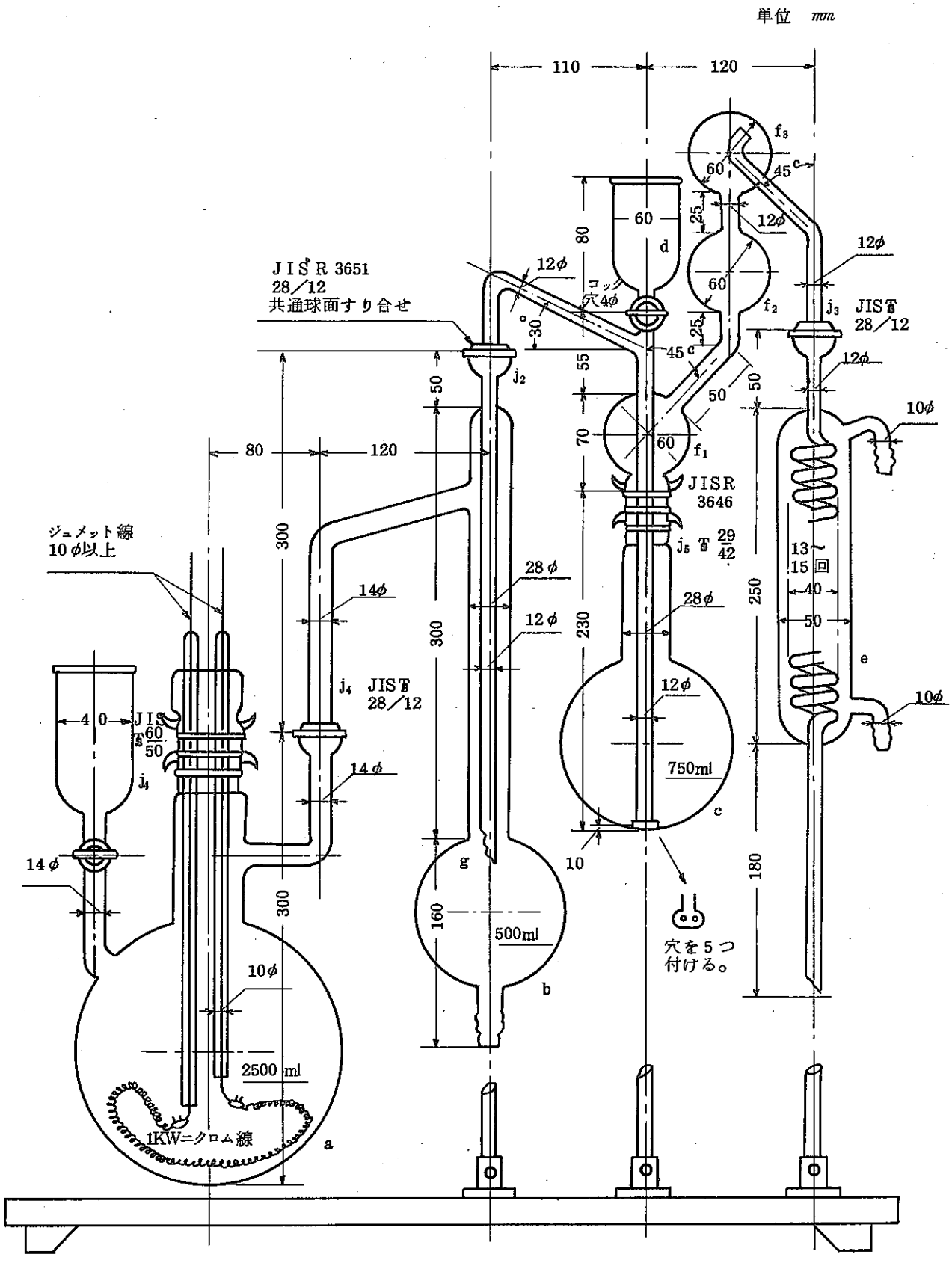

単位 mm
110
120
80
120
JIS R 3651
28/12
共通球面すり合せ
ジュメット線
10φ以上
1KWニクロム線
2500 ml
500ml
750ml
穴を5つ
付ける。
JISR
3646
JIS
60/50
JIS
28/12
JIS
29/42
12φ
14φ
28φ
10φ
コック
穴4φ
13〜
15回
a
b
c
d
e
f1
f2
f3
g
j1
j2
j3
j4
j5

図1　水蒸気蒸留装置

2. 適用範囲

窒素含有率の全範囲に適用する。

3. 試薬及び装置

1) 塩酸（1＋1）

2) 硫酸

3) 硫酸（1＋5）

4) ほう酸溶液（0.5 w/v%，又は 0.1 w/v%）

5) 水酸化ナトリウム溶液（50 w/v%）

6) 硫酸カリウム

7) 硫酸銅

8) スルファミン酸標準溶液（3.466 g $HOSO_2NH_2$/ℓ又は 0.693 g $HOSO_2NH_2$/ℓ：スルファミン酸（容量分析用標準試薬）3.466 g又は 0.693 g を水に溶かし，100 mℓのメスフラスコに移し入れ，水で標線までうすめる。これらの溶液はそれぞれ5/10000 N/mℓ，及び1/10000 N/mℓに相当する。

9) メチルレッド・メチレンブルー混合溶液：メチルレッド0.125 g とメチレンブルー 0.083 g をエチルアルコールに溶解し，エチルアルコールで100 mℓにうすめる。

10) 水蒸気蒸留装置（付図参照）：蒸留装置は硬質ガラスで作成し，水蒸気発生フラスコ，蒸留フラスコ，漏斗，球室，及びじゃ管からなる。各部はすり合わせ連結を行い，スプリング又はクランプで固定するようにする。受器には硬質ガラス三角フラスコ（300 mℓ）を使用する。水蒸気発生フラスコと蒸留フラスコとの間にトラップを連結してもよい。トラップの底部の小管にはピンチコックを付けたゴム管を備える。

4. 操　　作

手順及び操作	備　　考
1. 試料はかり取り	
1) 試料5 g を三角フラスコ（500 mℓ）にはかり取る。	1) 全操作を通じて空試験を行い結果を補正する。標準試料を同時に分析し結果をチェックする。 水はイオン交換純水を用いる。空試験値は主溶液処理の場合は窒素として0.04 mg 以下，残さ処理の場合は0.1 mg以下であること。試料の定量を行う前に空試験値がほぼ一致するまで空試験を行い，その平均値
2. 分　解	
2) 塩酸（1＋1）70 mℓを加え静かに加熱する。	
3. ろ　過	
3) ろ紙（5種C）を用いてろ過し，水で十分洗浄し，ろ液及び洗液をビーカー	

手順及び操作	備考
（300mℓ）に集め主溶液とする。洗浄後の残さ及びろ紙は保存しておく。	をとる。
4. 蒸　留	
4) 蒸留フラスコ(b)に水酸化ナトリウム溶液（50%）55mℓを入れ，すり合わせ部（h_1）で球室（d_1）に連結し，固定する。受器フラスコにほう酸溶液20mℓを入れ，冷却じゃ管(c)の先端が液中に入るようにする。	4) 蒸留装置の新しいもの又は，引き続き使用しなかったものは，これを予め冷却じゃ管(c)に水を通さないで，2～3時間水蒸気を通じて洗浄する。 ほう酸溶液の濃度 窒素含有率(%) / ほう酸濃度(%) 0.03 未満 / 0.1 0.03 以上 / 0.5
5) 漏斗(f)から主溶液を入れ少量の水でビーカー及び漏斗を洗浄する。さらに水を加えて蒸留フラスコ(b)中の液量を約250mℓとする。	5) 液量が増大すると蒸留中溶液が蒸留フラスコ(b)からあふれ球室(d)までのぼることがある。液量が300mℓまでならそのようなことはない。
6) 水蒸気発生フラスコ(a)から水蒸気を送り水蒸気蒸留を行う。受器フラスコ中の全液量が約120mℓに達したら，受器フラスコを下げて冷却じゃ管(c)の先端を液面から離し，しばらく蒸留を続け，冷却じゃ管(c)の内部を洗浄する。さらに冷却管の先端の外部を水で洗った後受器フラスコを取り出す。	6) 投げ込みヒーターの電流を断つと，トラップ内(g)内はただちに減圧となり，蒸留フラスコ(b)からトラップ(g)に逆流するので，これをトラップ下部のピンチコックを開いて抜きとり，つぎの蒸留に備える。
5. 滴　定	
7) この蒸留液にメチルレッド・メチレンブルー混合溶液3滴を指示薬として加えスルファミン酸標準溶液で滴定する。	7) スルファミン酸標準溶液濃度 窒素含有率(%) / スルファミン酸溶液 0.03 未満 / 0.693 (g/ℓ) 0.03 以上 / 3.466 (g/ℓ)
6. 残さ処理	
8) 保存しておいた不溶解残さをろ紙とともに試料分解時の三角フラスコ（500mℓ）に入れ硫酸カリウム10g，硫酸銅1g，及び硫酸20mℓを加える。	

手順および操作	備考
9) 徐々に加熱して水分を蒸発させた後，フラスコの口に漏斗をはめて約1時間煮沸する。室温まで冷却後水約100mℓを加えしばらく煮沸して二酸化硫黄を除去した後冷却する。	
10) この残さ分解液を4.4)～5.7)に従って操作する。ただし水蒸気蒸留時に蒸留フラスコ(b)に添加する水酸化ナトリウム溶液は80mℓとする。	
7. 計　算	
11) 窒素の含有率を，次の式によって算出する。 $窒素(\%)=\frac{(V_1+V_2)\times f}{W}\times 100$ V_1：主液からの蒸留液の滴定に使用したスルファミン酸標準溶液滴定量（mℓ） V_2：残さ分解液からの蒸留液の滴定に使用したスルファミン酸標準溶液の滴定量（mℓ） f：スルファミン酸標準溶液1mℓに相当する窒素量（g/mℓ） スルファミン酸標準溶液（0.693 g/ℓ）のとき0.00010 スルファミン酸標準溶液（3.466 g/ℓ）のとき0.00050 W：試料はかり取り量（g）	

5. 解　説

1) 本法はJISG1228−1969に基いて作成した。

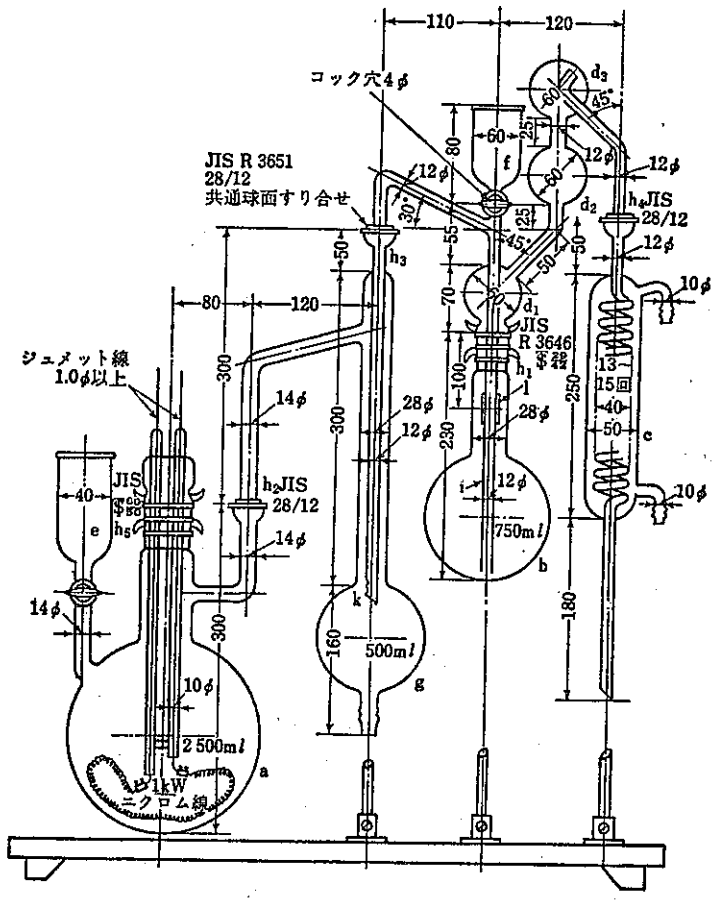
2) 試薬はすべて窒素化合物含有率のできるだけ低いものを使用する。試薬中のアンモニウム塩だけでなく窒素の酸化物（NO_2，NO_3）でも試料分解のとき発生機の水素によって，水蒸気蒸留のとき第一鉄塩によって一部還元され，アンモニウム塩となり影響するが空試験では定量されない。

3) 蒸留装置はほうけい酸ガラスを用いると，熱膨張が小さく，温度の高い時でも接合部の取りはずしが容易であり，破損も少ない。

4) 蒸留は通常１０分前後で完了するが，蒸留の速さはその蒸留条件すなわち熱源などによっても異なるので蒸留時間は決めずに留出液量で決めた。

5) 硫酸カリウム，硫酸銅及び硫酸による残さ処理法は３４０～３５０℃に1時間以上保っても窒素の損失はおこらない。

6) 大気中にアンモニア或いは窒素の酸化物の多い所では空試験値が増大するのでこのような雰囲気は避ける。



付図１　水蒸気蒸留装置

11−3　不活性ガス融解熱伝導度法（神鋼）

1. 要　　旨

試料を不活性ガス（ヘリウム）中で強熱し，窒素を窒素ガスとして抽出する。この窒素ガスを熱伝導度測定セルに搬送し，熱伝導度の変化を測定する。

2. 適用範囲

本法は鉄及び鋼中の窒素含有率 0.0001 ～ 0.100 % の試料に適用する。

3. 試　　薬

1) ヘリウムガス（純度 99.9 v/v% 以上）
2) ジルコニウム（又はチタン）スポンジ（20～30 メッシュ）
3) アスカライト（15～25 メッシュ）
4) アンハイドロン（15～25 メッシュ）
5) 活性炭（100～150 メッシュ）
6) 酸化銅（15～25 メッシュ）
7) 黒鉛ルツボ（内径 7 ㎜ × 高さ 13 ㎜ ・肉厚 1.5 ㎜ ・底厚 7 ㎜）
8) ガラスウール
9) 不活性ガス溶融－熱伝導度窒素分析装置：LECO　TN−14 型

4. 操　　作

手順及び操作	備考
1. 装置の始動	
1) ヘリウムガスを流し，装置の電源を入れ，2時間放置しておく。	1) 全ての操作は装置の取扱い説明書に従って操作する。。 CuO, Zrスポンジの温度は30分～1時間で所定の温度に達するが，検出器の温度が所定の温度に上がるのに約2時間かかる。
2. エレクトロニックチェック	
2) 装置が安定したら，電気的なチェックを行う。	
3. 抽　　出	
3) 試料 0.5000 g をはかり取り試料投入器に入れ，空気をヘリウムと置換し，ルツボを予熱して脱ガスを行う。	3) ルツボは必ずピンセットで取扱う。 捨て試料約 0.5 g をはかり取り，3抽出 3)以降の操作に準じてガスを抽出する（これを3～5回繰り返し装置を安定させる。）

手順及び操作	備考
	試料投入前に記録計のベースラインを零にし，ベースラインの安定を確認する。ブランク補正はルツボを5個空焼してその平均値で調整する。ルツボのブランクがまちまちで平均がとれにくい場合は分析する毎にブランク補正をする。
4) 試料はかり取り量を装置にセットし，試料を投入してガスを抽出する。	
4. 測　定	
5) 水素の検出が終ってから積分を始め積分終了後のカウント数を読み取る。	
5. 計　算	
6) 得たカウント数を検量線に挿入して窒素含有率を求める。	6) カウント数が窒素含有率に正しく較正されている場合はカウント数が窒素含有率に等しくなる。

5. 検量線の作成

窒素含有率既知の標準試料を段階的に選び，4操作3.3)以降の手順に従って操作し，カウント数と窒素含有率との関係線を求め検量線とする。

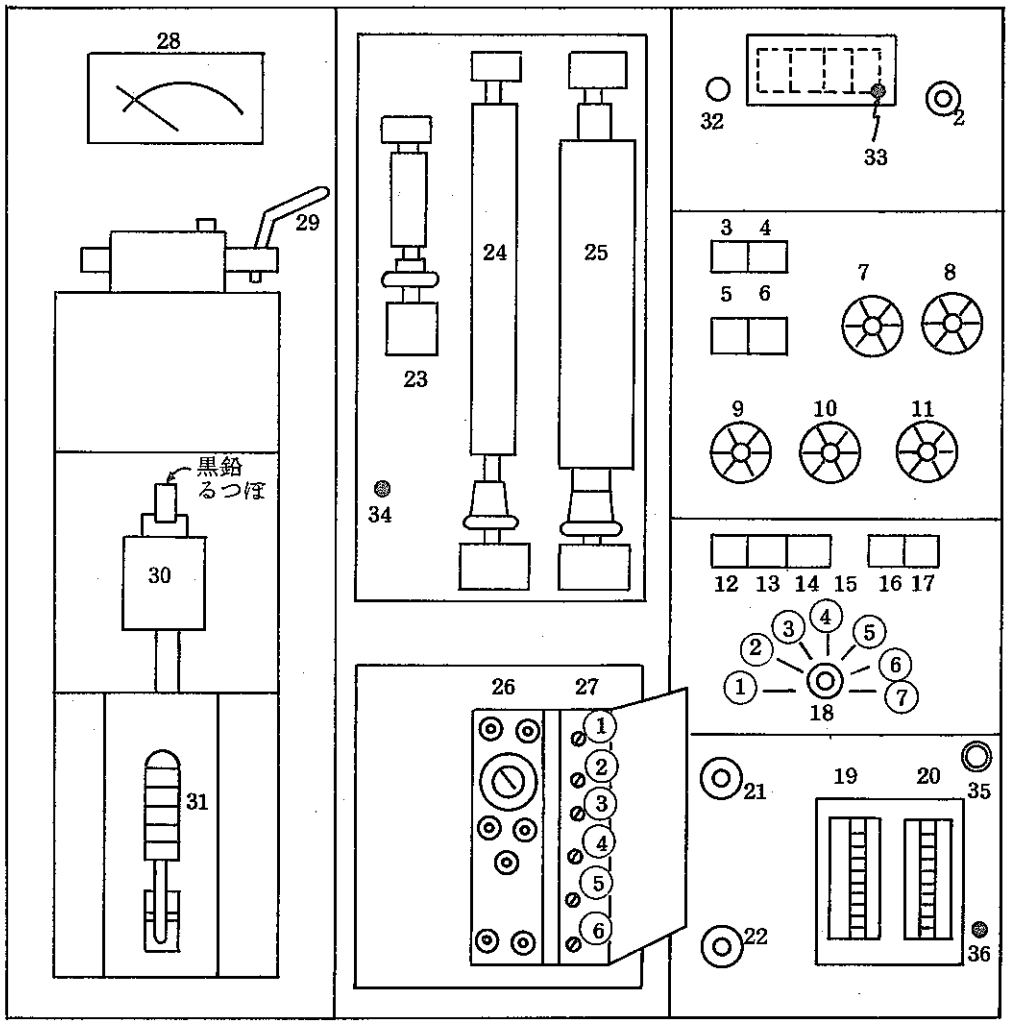
6. 解　説

1) 本法は不活性ガス融解熱伝導度分析装置（LECO TN−14型）について神鋼作業標準に基いて作成した。

2) 分析方法の原理の概要は次の通りである。

ヘリウムガス 囲気中で黒鉛ルツボに入れた試料を衝撃大電流を流して2500℃の高温に加熱し発生するガスをヘリウムガスによって450℃に加熱した酸化銅（CuO）に導き一酸化炭素ガスを二酸化炭素ガスに，水素ガスを水に変え，夫々のガスをアスカライト及びアンハイドロンで吸収除去し，窒素ガスのみヘリウムガスと共に検出部に導入する。試料中のガスと純ヘリウムガスとの熱伝導度の差をサーミスタにて検出する。

付図－1



（1） D.V.M（デジタル電圧計）
（2） D.V.Mスイッチ
（3） 電源スイッチ
（4） AUX．FURN（酸化銅加熱炉）スイッチ
（5） ガスブランケットスイッチ
（6） リセットスイッチ
（7） 設定ダイヤル
（8） ブランク補正ダイヤル
（9）(10)(11) 重量補正ダイヤル
（12） STD−BYスイッチ
（13） パージスイッチ
（14） アウトガススイッチ
（15） アナライズスイッチ
（16） ナイトロジェンスイッチ
（17） デジタル電圧計保持スイッチ
（18） ファンクションセレクトスイッチ
（19） リファレンス用流量計
（20） 測定用流量計
（21） リファレンス用圧力調節器
（22） パージ用圧力調節器
（23） ダストフィルター
（24） 活性炭＋アスカライト＋アンヒドロン管
（25） 酸化銅加熱管
（26） 電子チェック用テスト穴
（27） インテグレーターチェック用調整ネジ
（28） 電流計
（29） サンプル挿入プランジャー
（30） 下部電極
（31） インパルス炉開閉ハンドル
（32） 電子チェック用テストジャック
（33） D.V.M ZERO調整ネジ
（34） 測定用流量調整ネジ
（35） 恒温槽加熱ヒーター表示ランプ
（36） リファレンス用流量調整ネジ

11−4　蒸留中和滴定法（住金）

1. 要　　旨

試料を塩酸で分解し，硫酸カリウム，硫酸銅及び硫酸で残さ処理を行なったのち，水酸化ナトリウムでアルカリ性とし，水蒸気蒸留を行ない留出したアンモニアをほう酸に吸収させ，スルファミン酸標準溶液で滴定する。

2. 適用範囲

本法は，鋼中の窒素含有率全般の試料に適用する。

3. 試薬及び装置

1) 塩酸（1＋1）

2) 硫酸

3) 水酸化ナトリウム溶液（50w/v%）

4) 硫酸カリウム

5) 硫酸銅

6) ほう酸溶液（0.2w/v%，0.5w/v%）

7) スルファミン酸標準溶液

スルファミン酸（定量分析用標準試薬）0.6931g（含量100%）及び3.4666gをそれぞれ水に溶解して1000 mlとする。このそれぞれの溶液は，0.0001N/ml及び0.0005N/mlに相当する。

8) メチルレッド・メチレンブルー混合溶液

メチルレッド0.125gとメチレンブルー0.083gをエチルアルコール（95.5v/v%）に溶解して，エチルアルコール（99.5v/v%）100mlとする。

9) 使用する水は，窒素化合物を含まないものを用いる。

10) 水蒸気蒸留装置

蒸留装置は，硬質ガラス製で作成されたものが市販されており，水蒸気発生フラスコ(a)蒸留フラスコ(b)，漏斗（e, f），球室(d)および冷却じゃ管(c)からなる。各部はすり合せ連結を行いスプリングまたはクランプで固定する。受器には硬質ガラス製三角フラスコ（容量300ml）を用いる。その一例を図1に示す。

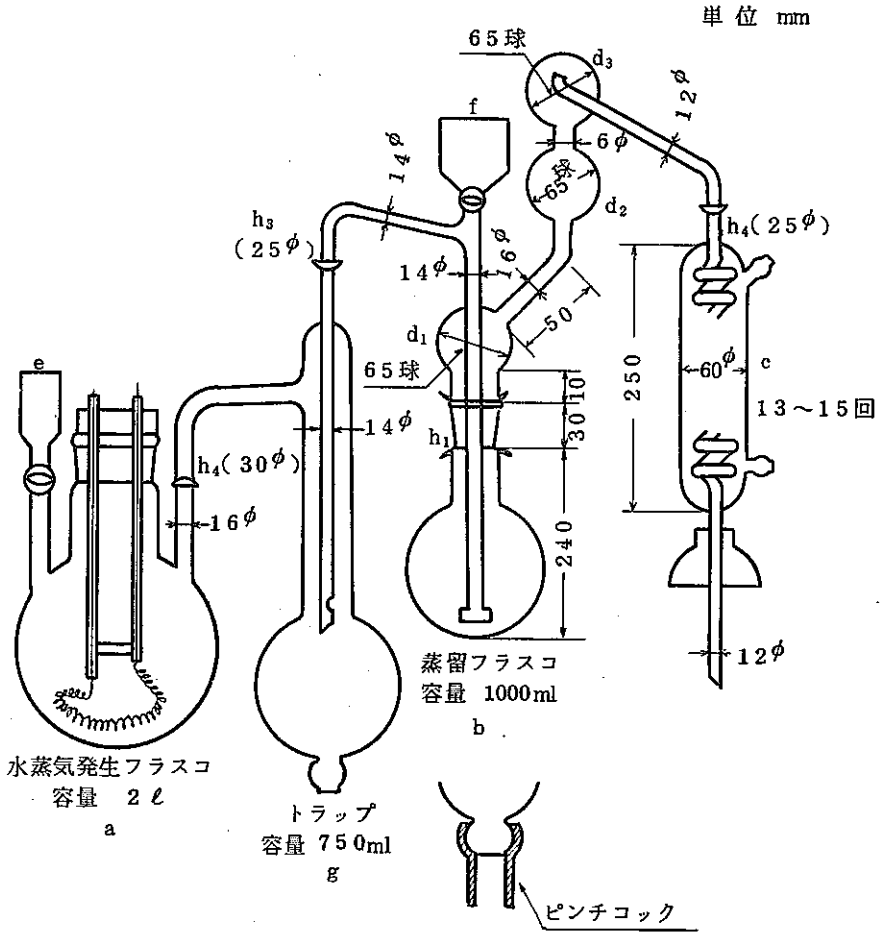


図1 水蒸気蒸留装置の一例

11) 三角フラスコ（容量300mℓ）

12) 漏 斗

13) ビュレット

4. 操 作

分 析 操 作

手順および操作	備 考
1. 試料はかりとり	
1) 試料5gを三角フラスコ(容量300mℓ)にはかりとる。	1) 試薬だけの空試験値を並行して実施する。空試験値は窒素として0.04mg以下，残さ処理の場合は0.1mg以下であることが必要であり，試料の窒素定量を行う前に空試験値の一致するまで少なくとも3回空試験を

手順および操作	備考
	行ない平均値を採用する。標準試料を同時に定量して分析値をチェックする。
2. 分解	
2) 塩酸（1＋1）70mℓを加えて静かに加熱分解する。	2) 塩酸（1＋1）の代りに硫酸（1＋5）80mℓを用いてもよい。
3. ろ過洗浄	
3) ろ紙（5種C 11cm）を用いてろ過し，水で充分洗浄する。ろ洗液は，三角フラスコ（容量300mℓ）に集める。	3) 使用する水はすべてイオン交換純水を使用する。蒸留水を使用した場合，空試験値が高くなる恐れがある。
4. 残さ処理	
4) 残さはろ紙と共に，元の三角フラスコ（容量300mℓ）に移し入れる。	
5) 硫酸カリウム10g，硫酸銅1g及び硫酸20mℓを加える。	5) 残さ処理は，340～350℃で1時間以上保つても窒素の損失は起らない。 残さ中に窒化物を含まないものは残さ処理を省略することが出来る。
6) 三角フラスコの口に漏斗をはめ，徐々に温度を高めて濃緑色となるまで加熱し完全に残さを分解する。	6) フラスコ上部に付着した黒色残さは，漏斗の足でこすることにより容易に除去出来る。
5. 塩類溶解	
7) 三角フラスコ（容量300mℓ）を冷却したのち，水で漏斗及びフラスコ内部を洗浄して，液量約100mℓとし，静かに煮沸して亜硫酸ガスを除去したのち冷却する。	7) 水で希釈する際，発熱が激しいので徐々に水を加える必要がある。
6. 蒸留準備	
8) 受器（三角フラスコ容量300mℓ）にほう酸溶液10mℓを入れ，冷却じゃ管(c)の先端を液中に入れる。	8) ほう酸溶液濃度 窒素含有率(%) / ほう酸濃度(W/t%) 0.03未満 / 0.2 0.03以上 / 0.5
9) 蒸留フラスコ(b)投入口(f)より操作3)および7)で得た溶液を移し入れ，水で	じゃ管(c)の先端にはビニール管を付けて

手順および操作	備考
フラスコ内部および投入口(f)を洗浄する。	おくとよい。
10) 水酸化ナトリウム溶液（50w/v%）130mlを漏斗(f)より加え，液量を水で約300mlとし，コック(f)を閉じる。	新しく組立てた蒸留装置または引続き使用しなかったものは，冷却じゃ管(c)に水を通さないで，2～3時間水蒸気を通して装置を充分に洗浄する必要がある。 蒸留に際しては，最初の蒸留には捨て試料を行なったのち，分析試料を蒸留する必要がある。 1回目の蒸留においては若干低値を示す傾向がある。 蒸留を連続して行ない窒素を定量する場合には，窒素含有率の同じ程度のものを選んで蒸留することが望ましい。
7. 蒸　留	
11) 水蒸気発生フラスコ(d)より水蒸気を送る。	
12) 受器の三角フラフコ（容量300ml)の全容液量が110mlに達したら，三角フラスコを下げて冷却じゃ管(c)の先端を液面から離す。	12) 蒸留の留出量については，冷却じゃ管の状態（巻数，太さ）が要因と考えられる。冷却じゃ管の状態が悪いとアンモニアの残留する危険性があるので冷却可能な限り巻き数は少ない方がよいと考えられる。また蒸留速度については，100ml／5min で回収率は満足出来る結果が得られるが，100ml／8min位の速度が良い。なお留出液量は約80mlでほぼ100%近い回収率が認められるが安全を見込んで120～130mlとした。 留出時の液温については，夏期に冷却水の液温が上昇することから，留出液温は約60℃まで上ってもアンモニアの損失は認められない。また留出した溶液の放置時間についても特に影響はない。
13) 引続き蒸留を行ない冷却じゃ管(c)の先端の外部を洗浄し，さらに冷却じゃ管(c)の先端の外部を水で洗ったのち受器の三角フラスコを取り出す。	

手順および操作	備考
	本装置を用いた場合，受器の三角フラスコを取り出したのち投込ヒーターの電源を断つと，トラップ(g)内は直ちに減圧となり蒸留廃液は，蒸留フラスコ(b)からトラップ(g)に逆流する。次にトラップ下部のピンチコックを開いて抜き取り，次の蒸留に備えることが出来る。
8. 滴　定	
14) 蒸留留出液にメチルレッド・メチレンブルー混合溶液3～4滴を加えて，スルファミン酸標準溶液で緑色から赤紫色に変色するところまで滴定する。	14) 滴定には次のスルファミン酸標準溶液を用いる。 窒素含有率(%) / スルファミン酸濃度 0.03未満 / 0.0001 N/ml 0.03以上 / 0.0005 N/ml
9. 計　算	
15) 窒素含有率を次の式から算出する。 $窒素(\%)=\frac{(V_1-V_2)\times f}{W}\times 100$ ここに V_1：スルファミン酸標準溶液使用量(ml) V_2：空試験値の滴定に要したスルファミン酸標準溶液使用量(ml) f：スルファミン酸標準溶液の力価 W：試料はかりとり量(g)	15) スルファミン酸標準溶液の力価は次の如くである。 0.6931 g/ℓ＝0.0001 N/ml 3.466 g/ℓ＝0.0005 N/ml

5. 解　説

(1) 本法は，鉄及び鋼の定量方法JISG1228−1969を参考にして作成したものである。

(2) 本法は，試料を塩酸や硫酸のような鉱酸に分解し，窒素をアンモニウム塩に変え，水酸化ナトリウムを加え加熱してアンモニアとして蒸留分離し，このアンモニアをほう酸に吸収させ，スルファミン酸で滴定して窒素を求める。

$$(NH_4)_2SO_4 + 2NaOH = 2NH_3 + Na_2SO_4 + 2H_2O$$

$$NH_3 + HBO_2 = NH_4^+ + BO_2^-$$

(3) ある種の窒化物特に窒化けい素（SiN_4）の如きものは，残さ分解処理をしても，また水酸化ナトリウム溶液でも分解されないので残留する。従ってけい素含有率の高い試料では，水素還元アルカリ融解法などの方法を採用することが必要である。

(4) 蒸留装置に使用する熱源は，市販の１００V用１KWまたは1.5KW（１KWニクロム線を2/3に切断したもの，電気抵抗約７Ω）ニクロム線に，短かく切った硬質ガラス管または磁製保護管を付した内部ヒーターを使用し，その導線には約１㎜φの銅線を用い，長いガラス保護管を通し，シリコンゴムせん，または適当なもので支持キャップを支える。電熱の容量は，トランスまたはスライダックなどで調節すれば便利である。

熱源と蒸留時間の実験例（ただし水温１０℃）

熱　　源	加熱から留出し始めるまで(分)	流出量120㎖まで(分)
1.5KW電気ヒーター	１０	３ 1/2
１　KW電気ヒーター	２０	５
ガスバーナー３本使用	３０	７

(5) 蒸留フラスコのＪＩＳ法の500㎖では小さく，酸可溶性，不溶性を別々に求める場合750㎖でもよいが，酸可溶性と不溶性窒素を同時に求める場合が多いので，1000㎖を用いた方がよい。

なお蒸留装置は，ほうけい酸ガラス製を用いると熱膨張が小さく，温度の高い時でも接続部の取りはずしが容易であり，破損も少なく，冷却じゃ管および球室までの導管には特に良質のガラスを用いる必要がある。

(6) 空実験値には水及び試薬中のアンモニウム塩だけで無く，窒素の酸化物（NO_2，NO_3）を含むと試料の溶解のときに発生する水素によって，蒸留のときには，第一鉄塩によって一部アンモニウム塩となり影響する。また残さ分解においても試薬中の窒素酸化物は還元されてアンモニウム塩に変り影響する。従ってこの窒素酸化物は試料の分解を省いた空試験では定量されないので，水及び試薬中にアンモニウム塩以外の窒素酸化物を含む場合の空試験は，窒素含有率既知の標準試料を用いて分析操作に従って窒素の定量を行ない得られた結果を右辺に代入し，一方既知の値を左辺に代入することによって求める。あるいは試料の秤取量を変えて窒素の定量を行ない各結果を算式の右辺に代入し，得られる２つの式から求める。特に後者の方法は微量窒素定量には特に有効であると考えられる。試薬中のアンモニウム塩以外の存否は，標準試料を用いた場合の空試験値と試料を用いない試薬だけの空試験値の差から知ることが出来るが，通常の特級品の分析試薬であれば窒素の酸化物は殆んど含まれておらず，試料の分解のみを省いた空試験値で充分である。

(7) 残さの分解には，ろ紙（Ａ5種Ｃ）を用いるが，このものは空試験値が比較的高いので

使用に際しては特に注意が必要である。なお鋼中の窒素は，炭素鋼においては塩酸や硫酸に不溶の窒素を含むことは殆んどないが，銑鉄または低合金，高合金鋼においては不溶の窒化物が存在するので残さ処理を行なう必要があるが，この場合の窒化物分解剤として硫酸カリウム，硫酸銅，硫酸を用いているが，触媒として用る硫酸銅の効果はあまり認められないという結果も出ている。分解温度は340～350℃で1時間以上保っても窒素の損失は起らない。参考迄に窒化物残さの分解剤の一例を次に示す。

方法名	試料採取量(g)	残さ分解剤
A S T M	5（＜0.1％N） 2（＞0.1％N）	K_2SO_4 10 g＋$CuSO_4$ 1 g＋H_2SO_4 20 ml
ドイツ標準法	7（蒸留法） 3.5（水蒸気蒸留法）	K_2SO_4 15 g＋H_2SO_4 30 ml
英国U.S.Co.	3.5	K_2SO_4 2 g＋H_2SO_4 5 ml

分解残さのみの空試験については，硫酸カリウム10 g，硫酸銅1 g及び硫酸20 mlを加え水でうすめて約100 mlとし，これを溶解酸として窒素含有率既知の試料（酸不溶解分を含まない試料）を用いて求めた空試験値と溶解酸だけの空試験値を比較する。両者に差がなければアンモニウム塩以外の窒化物は存在しない。

(8) 本法で使用する水は，窒素化合物を含んではならない。水中の窒素化合物は単なる蒸留によっても通常殆んど全部除去されるが，なお除去されない場合も考慮してイオン交換を行なった水を用いる。また本分析は大気中に窒素化合物がないところで行なう必要がある。

12. 銅 （Cu）

12−1 DDTC抽出吸光光度法（動燃．住金）

1. 要　　旨

試料を硝酸で分解し，過塩素酸を加えて白煙処理したのち，くえん酸を加え，アンモニア水でアルカリ性とし，エチレンジアミン四酢酸二ナトリウムを加えマンガン，ニッケルなどをマスキングしたのち，ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを加えて呈色させ，ベンゼンを加えて抽出し，その吸光度を測定する。

2. 適用範囲

本法は，鋼中の銅含有率0.0 0 2以上0.8未満の試料に適用する。

3. 試薬及び装置

1) 塩酸
2) 硝酸
3) 硝酸（１＋１）
4) 過塩素酸
5) アンモニア水
6) くえん酸（２０w／v％）
7) エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム溶液（５w／v％）
（EDTA溶液と略す）
8) ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム溶液（0.1w／v％），ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム0.1 g を水１００mℓに溶解し，不溶解物があればろ過している。（使用の都度調製する。以下DDTC溶液と略す。）
9) ベンゼン
10) 標準銅溶液（５μg Cu／mℓ）
金属銅（９９.９９％）0.５００ g をビーカー（容量３００mℓ）にはかり取り，硝酸（１＋１）１０mℓ及び硝酸（１＋１）１０mℓ を加えて静かに加熱分解し，硫酸白煙を発生させる。放冷後水を加えて加熱溶解し，冷却したのち水で１０００mℓにうすめる。これを正しく水で１００倍にうすめて標準溶液とする。
11) ビーカー（容量２００mℓ）
12) メスフラスコ（容量１００mℓ）
13) 分液漏斗（容量１００mℓ）
14) 光度計

4. 操　　作

手順および操作	備　　考
1. 試料はかりとり	
1) 試料をビーカー（容量200mℓ）には	1) 試料はかりとり量

手順および操作	備考
かりとる。	銅含有率(%)／試料はかりとり量(g) 0.5未満／0.200 0.5以上0.8未満／0.100 標準試料を同時に行ない定量値をチェックする。 試薬のみの空試験を行ない結果を補正する。
2. 分　解	
2) 硝酸(1＋1)10 mlを加え加熱分解したのち，過塩素酸5 mlを加え，引続き加熱して過塩素酸の白煙を発生させる。	2) 硝酸で分解困難な試料は，王水10 mlを用いて分解したのち，過塩素酸5 mlを加え白煙発生させる。 タングステン，ニオブを含む試料は，過塩素酸を加えたのち，りん酸3 mlを加え白煙発生させる。
3. 希　釈	
3) 冷却したのち，水約50 mlを加え塩類を溶解したのち，メスフラスコ(容量100 ml)に移し入れ，水を加えて標線までうすめてよく振り混ぜる。	
4. 分　取	
4) 10.0 mlを分液漏斗(容量100 ml)に分取しする。	4) 含有量により，分取量を変えてもよい。
5. 妨害元素隠ぺい	
5) くえん酸溶液(20 w/v%)10 ml加えて振り混ぜ，アンモニア水10 mlを加えたのち，EDTA溶液(5 w/v%)10 mlを加えて振り混ぜる。	5) 炭素鋼，低合金鋼などのようにニッケル，クロムなどが低い場合は，EDTA溶液添加量が少なくてもよい。 アンモニア水10 mlを加えたとき弱アルカリ性となる。 次のように操作してもよい。くえん酸溶液を加えたのち，ブロムチモールブルー溶液(ブロムチモールブルー0.1 gをエチルアルコール(95 v/v%)20 mlに溶解し，

手順および操作	備考
	水で100mlにうすめる。）2～3滴を加え，アンモニア水を黄色から青色に変るまで加えたのち20℃以下に冷却し，DDTC液10mlを加えて振り混ぜる。
6. 抽出	
6) 冷却後DDTC溶液（0.1w/v%）10mlを加え振り混ぜ，直ちにベンゼン20.0mlを加え，激しく5分間振り混ぜる。	
7. 測定	
7) ベンゼン層を乾燥ろ紙（No.5A）または脱脂綿をつめたロートでろ過したのち，直ちに吸収セルにとり，波長430 nm付近の吸光度を測定する。	7) 水溶液層を別の分液漏斗に移し入れ，ベンゼン20mlを加え再び約5分間激しく振り混ぜ黄色に着色していないか確め，もし着色を認めたときは，その吸光度を測定し，銅量を求めて加算する必要がある。
8. 計算	
8) あらかじめ作成してある検量線を用いて銅含有量を求め，次の式から銅含有率を求める。 $$銅含有率(\%) = \frac{A}{W \times R} \times 100$$ ここに，A：試料溶液の銅含有量(g) W：試料はかりとり量(g) R：試料溶液の分取比	

5. 検量線の作成

銅含有率既知の標準試料を用いて，手順および操作に従って吸光度と含有率との関係線を作成するか，または標準銅溶液（5μg Cu/ml）0～10.0mlを分液漏斗（容量100ml）に段階的に加え，手順および操作5以降に従って操作を行い，吸光度と銅含有量との関係線を作成して検量線とする。ただし試薬だけによる空試験が必要である。

6. 解説

1) 本法は，ニッケルクロム鉄合金分析法JISG1281に基づいて作成したものである。

2) くえん酸を加えて鉄などの沈殿生成を防止する。

$$Fe(C\ell O_4)_3 + C_6H_8O_7 = Fe(C_6H_5O_7) + 3HC\ell O_4$$

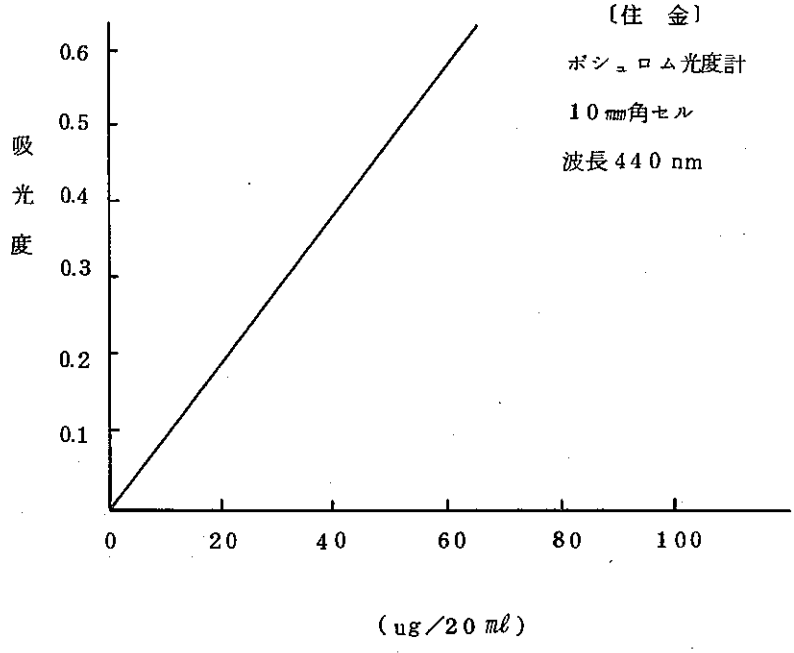
3) ジエチルジチオカルバミン酸は，pH4 以下の溶液ではほぼ瞬間的に分解し，pH7 付近でも可成速やかに分解するので使用の都度作成するが，pH9～12に調節した溶液で調製すれば，室温では１週間程度は安定である。

4) 通常銅イオンは，微酸性，微アルカリ性でジエチルジチオカルバミン酸と反応してキレート化合物を生成する。$(C_2H_5)_2N \cdot CS_2\ Na + Cu^{++} \rightarrow (C_2H_5)_2N \cdot CS_2Cu + Na^+$ 本法の条件では，亜鉛，カドミウム，水銀，鉛，すず，アンチモン，チタン，希土類イオンもほとんど無色であるので妨害はない。ニッケル，コバルトなどは緑黄色を呈するがＥＤＴＡの存在する試料においては，ＥＤＴＡを多量に加えることによりマスキングすることが出来るが，同時に銅とも錯塩を形成する。このため銅錯塩とＤＤＴＣとの反応は緩漫となるため，充分振り混ぜないとベンゼン層に抽出されず低値を与えるから注意する必要がある。

5) ベンゼン２０㎖を用いると，１回の抽出で銅－ＤＤＴＣ錯塩の回収率は，ほぼ１００％である。

6) 吸光度におよぼす液温の影響は，１０～３０℃の一定液温に保った場合±５degの温度差まで許容出来る。この温度範囲では，抽出された銅－ＤＤＴＣ錯塩の呈色は，通常の室内で少なくとも２時間は安定である。

7) 検量線の一例を示す。



〔住　金〕
ポシュロム光度計
１０㎜角セル
波長４４０ nm

〔動　燃〕
日立分光光度計
１０㎜セル
波長４３０ nm

12−2 ネオクプロイン抽出吸光光度法（神鋼）

1. 要　　旨

試料を塩酸及び硝酸で分解し，硫酸とりん酸を用い，白煙を発生させ塩酸・硝酸を除去する。クエン酸を加え，アンモニア水でpHを調節する。ふっ化水素アンモニウムを用いてタングステンをマスクし，アスコロビン酸で鉄，銅などを還元し，ネオクプロインを加え，ネオクプロイン銅(I)を1,2－ジクロルエタンに抽出し，吸光度を測定する。

2. 適用範囲

本法は鉄及び鋼中の銅含有率 0.5 %未満の試料に適用する。

3. 試　　薬

1) 塩酸

2) 硝酸

3) 混酸：硫酸5，りん酸10，水85の混合液

4) 　酸

5) アスコルビン酸溶液（3w/v%）　この溶液は使用のつど調製する。

6) クエン酸溶液（20w/v%）

7) アンモニア水（1＋1）

8) 過酸化水素水（30%）

9) ふっ化水素アンモニウム溶液（1w/v%）

10) 1.2ジクロルエタン

11) 標準銅溶液（10μgCu/ml）：純銅（純度99.9%以上）0.100gをはかり取り，ビーカー（容量200ml）に入れる。硝酸約5mlを加えて分解する。硫酸（1＋1）10mlを加えておだやかに加熱し，硫酸の白煙が発生したならば，熱源より降し小時間冷却する。小量の水でビーカー内壁を洗浄し，ふたたびおだやかに加熱し，硫酸の白煙を発生させた後冷却する。水約50mlを加えて溶解し，500mlのメスフラスコに移し水で標線までうすめて原液とする。原液より正しく25mlを分取して500mlのメスフラスコに入れ，硫酸（1＋1）5mlを加え水で標線までうすめる。

12) ネオクプロイン溶液：ネオクプロイン（2,9ジメチル・1,10−フエナントロリン）0.1gをはかり取りメチルアルコール35mlを加え水で1mlとする。

4. 操　　作

手順および操作	備　　考
1. 試料はかり取り	
1) 試料0.100gをはかり取り，ビーカ	1) 全操作を通じて空試験を行い結果を補正

手順および操作	備考
−（200 mℓ）に移し入れる。	する。同時に標準試料を分析し結果をチェックする。
2. 分　解	
2) 塩酸20 mℓ，硝酸10 mℓを加え，おだやかに加熱して分解する。これに混酸10 mℓを加え引き続き加熱し，硫酸の白煙が発生したなら熱源より降し，数分間冷却した後，ビーカー内壁を少量の水で洗浄する。過酸化水素水2～3滴を加えて振りまぜ，ふたたびおだやかに加熱し，硫酸の白煙が発生し始めたならば熱源より降す。	2) 白煙の発生を認めたならすぐ冷却する。強く白煙を発生させると以降の操作で沈殿を生ずることがある。
3. pH調節	
3) 容器が冷えきらないうちにクエン酸溶液（20 w/v%）20 mℓを加えて振りまぜ，つぎにアンモニア水（1+1）10 mℓを加えて振りまぜ，室温となるまで冷却する。アスコルビン酸溶液（3 w/v%）10 mℓ，およびふっ化水素アンモニウム溶液（1 w/v%）10 mℓを加える。	3) さめ切ってしまうと以後の操作でとけないことがある。 1時間以内の放置は支障はない。抽出時，pH3.5から7.5で銅は定量的に抽出される。本文操作によればpH4.7～6以内になる。タングステンを含まない試料ではふっ化水素アンモニウムの添加は省略してよい。
4. 抽　出	
4) この溶液を分取して分液漏斗に移し入れる。	4) 分取率は次の表に従う。
5) ネオクプロイン溶液10 mℓ加え，水で液量約100 mℓ。1,2−ジクロルエタンを正しく10 mℓ加え，1分間激しく振りまだ静置する。	
5. 測　定	
6) 有機相の1部を脱脂綿でろ過し，光度計のセルにとり，1,2−ジクロルエタンを対照とし波長460 mμ付近の吸光度	

銅含有率(%)	分取率
0.05未満	全量を使用
0.05以上−0.25未満	10／100
0.25以上−0.5 未満	5／100

手順および操作	備考
を測定する。 6. 計　算 7) 検量線より銅量を求め，次式によって銅含有率を算出する。 $Cu(\%) = \frac{A}{W \times B} \times 100$ A：銅検出量（g） B：分取比 W：試料はかり取り量（g）	

5. 検量線の作成

数個の分液漏斗に混酸10 ml，クエン酸溶液（20 w/v%），アンモニア水（1+1）10 mlを加え，室温となるまで冷却する。これに標準銅溶液を0～5 mlを段階的に加え，アスコルビン酸溶液（3 w/v%）10 ml，ネオクプロイン溶液10 mlを加え，水で全量100 mlとする。1,2−ジクロルエタンを正しく10 ml加え，約1分間激しく振りまぜてから静置する。以下4. 操作5, 6）以降の手順に従って操作し銅量と吸光度との関係線を求め検量線とする。

6. 解　説

1) 本法は鉄共研化学分析分科会資料CA1127（新日鉄広畑）に基いて作成した。

2) 銅はpH 3.5～7.5 の範囲で定量的に抽出される。本法によればpHは4.7～6以内になる。この様にpHの許容範囲は大きいのでpHメーターを用いなくてもよい。

3) ネオクプロインの添加量は5～10 mgの範囲で吸光度は一定となる。

4) アスコルビン酸の添加量は第二鉄100 mlのとき0.2 gあればよい。本法では0.3 g添加している。

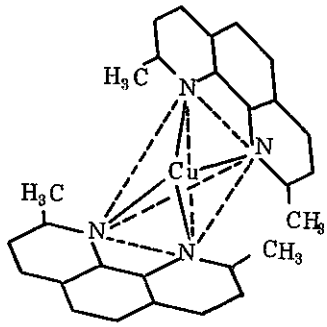
5) 抽出する際の振とう時間は45秒以上で一定の吸光度を示す。

6) 抽出時の水量については，1，2−ジクロルエタンは若干水に溶解するが，分液漏斗にあらかじめ100 mlの所に印をつけておく程度の管理で良好に定量できる。

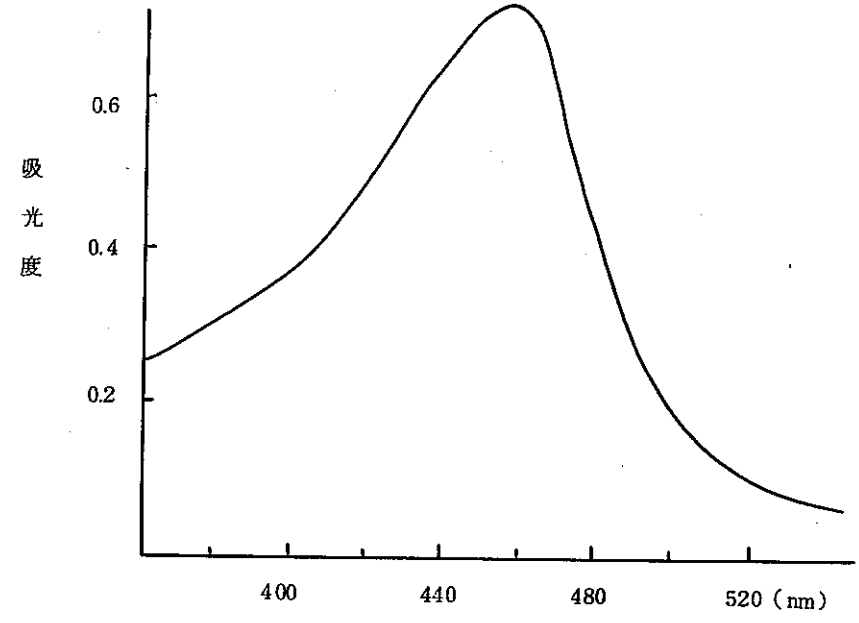
7) 共存鉄量については100 mgにおいても問題はない。

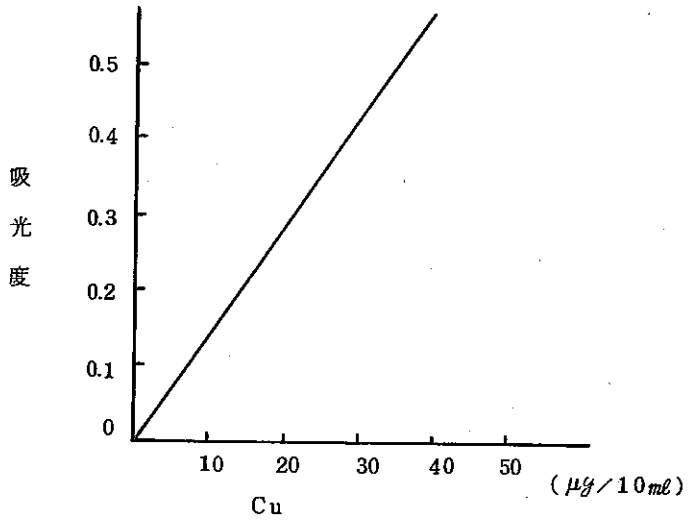
8) 吸光度の安定性については，ジクロルエタンの蒸発を妨ぐときは20時間安定である。

9) ネオクプロインがCuに対して特異的に反応するのは立体障害に基づくもので，Cu(I)に対して次のようなキレートを生成する際メチル基は立体的な障害を与えないが，Fe(II)とキレートを生成する場合には八面体構造をとるためメチル基の立体障害があらわれ，安定なキレートを生成しない。



10) 吸収スペクトルの1例及び検量線の1例を示す。





12－3　原子吸光分析法（神鋼）

1. 要　　旨

試料を塩酸及び硝酸で分解し，過塩素酸を加えて白煙処理後ろ過する。水で一定にうすめ原子吸光光度計を用いて吸光度を測定する。

2. 適用範囲

本法はステンレス中の銅含有率0.001％以上1％未満の試料に適用する。

3. 試薬及び装置

1)　塩酸及び塩酸（2＋100）

2)　硝酸

3)　過塩素酸

4)　標準銅溶液（1㎎Cu／㎖）：金属銅（99.9％以上1,000ｇを硝酸（1＋1）30㎖で加熱分解し，冷却後1000㎖のメスフラスコに移し入れ，水で標線までうすめる。

5)　原子吸光光度計

4. 操　　作

手順および操作	備　　考
1. 試料はかり取り 1)　試料をはかり取りビーカー（200㎖）に移し入れる。	1)　試料はかり取り量 銅含有率％ / はかりとり量（ｇ） 0.1未満 / 1.00 0.1以上1.0未満 / 0.50 全操作を通じて空試験を行い結果を補正する。標準試料を同時に分析し結果をチェックする。
2. 分　　解 2)　塩酸20㎖，硝酸10㎖を加えて分解し，過塩素酸10㎖を加え，塩が析出するまで加熱して白煙を発生させる。冷却後水約30㎖を加え，おだやかに加熱して塩類を溶解し冷却する。	
3. ろ　　過 3)　ろ紙（5種A）を用いて100㎖メスフラスコにろ過し，温塩酸（2＋100）	3)　溶解中に不溶解残さのない場合はろ過を省略してもよい。

手順および操作	備考
でろ紙上に塩化第二鉄による黄色がなくなるまで洗浄し，さらに温水で3～4回洗浄する。	
4. 希釈	
4) 室温まで冷却した後水で標線までうすめる。	
5. 測定	
5) 原子吸光光度計を用いてこの溶液を空気－アセチレン炎中に噴霧し，324.7 nmにおける吸光度を測定する。	5) 分析試料数が多い場合は特定の溶液を数試料おきに炎中に噴霧し，前の吸光度と比較し測定条件の変動をチェックする。測定条件は装置によって異るのであらかじめ最適条件を定めておく。
6. 計算	
6) 検量線より銅量を求め次式によって銅含有率を算出する。 $Cu\ (\%) = \frac{A}{W} \times 100$ A：銅検出量（g） W：試料はかりとり量（g）	

5. 検量線の作成

純鉄を試料はかりとり量に応じてはかりとり，標準銅溶液0～5 mlを段階的に加え，4.操作2，2)以降の手順に従って操作し，銅量と吸光度との関係線を作成して検量線とする。検量線は分析のつど作成する。

6. 解説

1) 本法はJIS G 1257－1975に基いて作成した。

2) 本法はステンレス鋼中のマンガン，コバルトとの連けい定量に適用できる。

3) 銅の吸光度に干渉する成分としては，鉄を除き通常のステンレス鋼に含れる成分範囲では影響しない。

4) りん酸と硫酸は添加量の増加に従って吸光度は低下する。塩酸量については5～10 ml／100 mlの間では影響はない。硝酸，塩酸，過塩素酸のいずれがよいかは定説化していない。

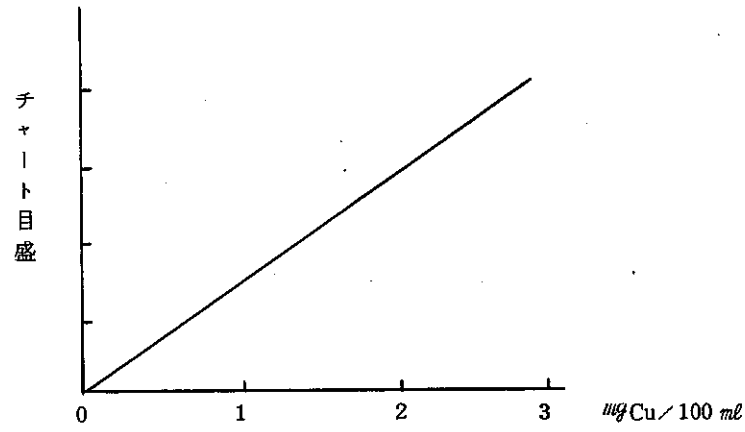
5) 銅の分析線は324.7 nmと327.4 nmが主に用いられるが，感度としては324.7 nmの方がい

くらかよい。

6) 測定条件の１例を示す。

装置	ジャーレルアッシュＡＡ－１型
波長	324.7 ㎜
ランプ電流	１０ mA
スリット幅	0.1 ㎜
アセチレン	1.2 ℓ／min
空気	5.8 ℓ／min

7) 検量線の１例を示す。



13. チタン（Ti）

13－1　TOPO抽出－チオシアン酸塩吸光光度法（動燃）

1. 要　　旨

試料を塩酸・硝酸で分解し，過塩素酸を加えて白煙処理後，塩酸，塩化第一すず，チオシアン酸アンモニウムを加え，トリ－n－オクチルホスフインオキサイド－シクロヘキサンにチタン錯体を抽出して，その吸光度をはかる。

2. 適用範囲

本法は鉄および鋼中のチタン含有率 0.1％未満の試料に適用する。

3. 試薬及び装置

1) 過塩素酸

2) 塩酸

3) 硝酸

4) 塩化第一すず溶液：塩化第一すず（$SnCl_2 \cdot 2H_2O$）800 g を塩酸 500 ml に溶解し，水で1 ℓ にうすめる。

5) チオシアン酸アンモニウム溶液（50 w/v％）

6) トリ－n－オクチルホスフィンオキサイド－シクロヘキサン溶液（M/100）：トリ－n－オクチルホスフィンオキサイド（以下TOPOと略称）3.9 g をシクロヘキサンに溶解して1 ℓ にうすめる。

7) 標準チタン溶液：チタン（99％以上）0.1000 g を塩酸（1＋1）で加熱分解し冷却後，塩酸（1＋1）を加えて正しく1 ℓ とする。使用時に塩酸（1＋1）で正確に100倍にうすめて，標準チタン溶液（1 μg/ml）とする。

8) 日立分光光度計　100型ディジタル

4. 操　　作

手順および操作	備　　考
1. 試料はかり取り 1) 試料をビーカーにはかりとる。 2. 分解，希釈 2) 塩酸10 ml，硝酸3 ml を加えて加熱分解する。これに過塩素酸10 ml を加えて，引き続き加熱して白煙を発生させる。	1) 試料はかり取り量 チタン含量（％）／試料取量（g） 0.01 未満／0.50 0.01 以上 0.03 未満／0.20 0.03 以上 0.01 未満／0.10

手順および操作	備考
3) 冷却後水約40 mlを加えて塩類を溶解し，ろ紙（5種B）を用いてろ過し，温水で4～5回洗浄し，ろ液と洗液は100 mlのメスフラスコに集める。室温まで冷却し，水を加えて標線まで希釈する。	
3. 分取，呈色	
4) この溶液から10 mlを分液漏斗(100 ml)にとり，塩酸20 ml，塩化第一すず溶液5 mlを加え，振りまぜて鉄を還元する。チオシアン酸アンモニウム溶液5 mlを加え，水を加えて全量約50 mlとする。	3) 抽出時の塩酸濃度は5～6Nが適当で7以上になるとチオシアン酸の一部が分解する。 ステンレス鋼などの高クロム鋼以外の試料においては塩化第一すずの添加量は3 mlでよい。
4. 抽　出	
5) TOPO－シクロヘキサン溶液10 mlを正確に加えて，5分間はげしく振りまぜたのち静置する。	
5. 測　定	
5) 二層に分離後，下層を捨て，有機層を脱脂綿でろ過する。その一部を吸収セルにとり，波長430 nmにおける吸光度を測定する。	
6. 計　算	
7) あらかじめ作成してある検量線よりチタン含有率を求める。	

5. 検量線の作成

標準チタン溶液（1 μg/ml）0，1，2，5，8，10 mlを分液漏斗（100 ml）にとり，過塩素酸1 ml，さらに塩酸をそれぞれ15，14，13，12，11，10 mlを加え水で25 mlに希釈する。塩化第一すず溶液5 mlを加え混ぜた後チオシアン酸アンモニウム溶液5 mlを加え，以下4)の手順に従い作成する。

注：標準チタン溶液のみ（鉄を含有しない溶液）で検量線を作成する場合は，TOPO－

シクロヘキサン溶液を加えてからの振とう時間を，10分間とする。

6. 解　　説

1) 本法はJIS G 1223−1969にもとづき作成した。

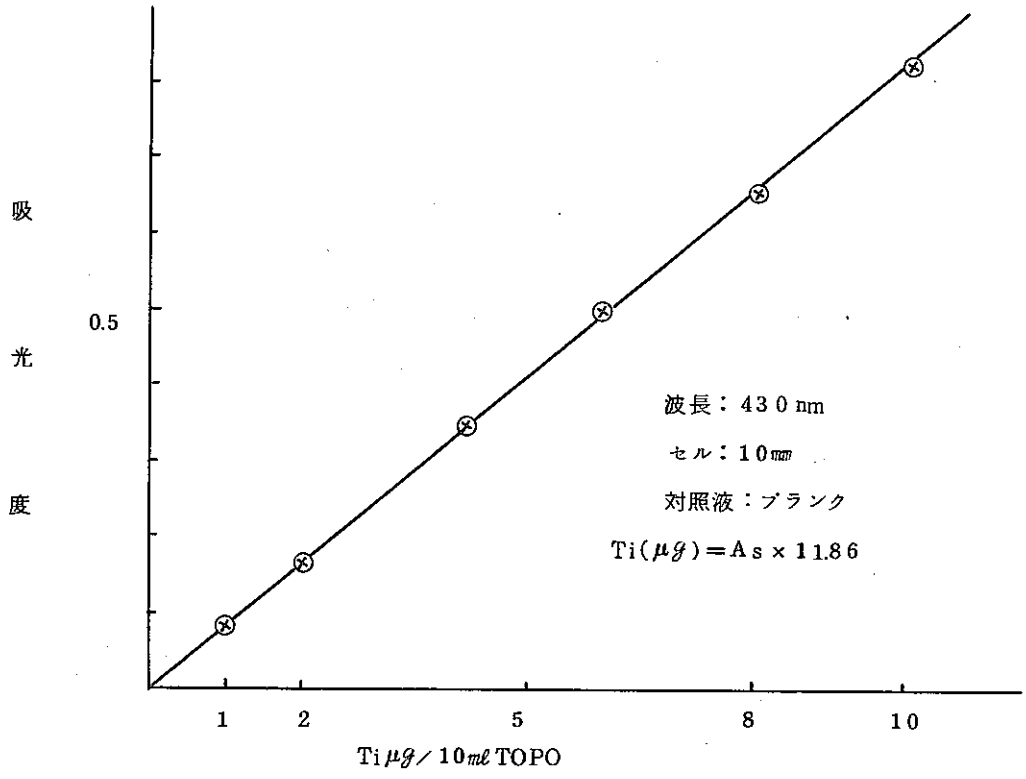
2) 妨害元素は，Nb，Ta，Mo，Wでその他は，たとえ抽出されても430 nmで錯体自身が吸収を示さないので妨害しない。

3) Moは，塩化第一すず溶液5 mlを加えることにより，抽出時少なくとも4 mgまで共存しても影響しない。

4) 溶媒の蒸発を防止すれば3時間は安定である。

5) 検量線の一例を次図に示す。

（吉川）



13−2　TOPO抽出−チオシアン酸塩吸光光度法（神鋼）

1. 要　　旨

試料を王水で分解し，過塩素酸を加えて白煙処理後，冷却し，塩酸，塩化第一すず，チオシアン酸アンモニウムを加え，トリ−n−オクチルホスフィンオキサイド−シクロヘキサンにチタン錯体を抽出してその吸光度をはかる。

2. 適用範囲

本法はニオブ，タンタルおよびタングステンを含まない鉄及び鋼中のチタン含有率0.1％未満の試料に適用する。

3. 試　　薬

1) 過塩素酸（60%）

2) 王　水

3) 塩化第一すず溶液（Sn, $C\ell_2 \cdot 2H_2O$）20gを塩酸20mℓに溶解し，水で100mℓにうすめる。

4) チオシアン酸アンモニウム溶液（50w/v%）

5) トリーn−オクチルホスフィンオキサイド−シクロヘキサン溶液（M/100）：トリーn−オクチルホスフィンオキサイド（TOPO）3.9gをシクロヘキサンに溶解して1ℓにうすめる。

6) 標準チタン溶液（1μg Ti/mℓ）：チタン（99.9%以上）0.100gを塩酸（1+1）100mℓで加熱分解し，冷却した後，塩酸（1+1）で正しく1ℓにうすめて標準原液とする。この原液を塩酸（1+1）で正確に100倍にうすめて標準チタン溶液とする。

4. 操　　作

手順および操作	備　　考
1. 試料はかり取り量 1) 試料をビーカー（200mℓ）にはかり取り，時計ざらでおおう。	1) 試料はかり取り量 チタン含有率（%）／はかり取り量（g） 0.01未満／0.50 0.01以上0.03未満／0.20 0.03以上0.1　未満／0.10 全操作を通じて空試験を行い結果を補正する。同時に標準試料を分析し結果をチェックする。
2. 分　　解 2) 王水10mℓを加えて加熱分解した後過塩素酸10mℓを加えて引き続き加熱して白煙を発生させる。	
3. ろ　　過 3) 冷却後水約40mℓを加えて塩類を溶解し，ろ紙（5種B）を用いてろ過し，温水で4〜5回洗浄し，ろ液は100mℓのメスフラスコに集める。室温まで冷却し，水を加えて標線までうすめる。	3) 残さ中に酸不溶性チタンが含まれているおそれがある場合は，得た残さをろ紙と共に白金るつぼに移し，強熱灰化し，放冷した後，硫酸（1+1）で湿し，ふっ化水素酸約3mℓを加えて加熱し，二酸化けい素及び

手順および操作	備考
	硫酸を揮散させる。冷却後これにピロ硫酸ナトリウム1 gを加えて融解し，融成物を温水約50 mlおよび過塩素酸10 mlに溶解する。以下3.3)以降の手順に従って操作し，酸不溶チタンを求める。ただしこの場合のTOPO−シクロヘキサン溶液との振とう時間は10分間とする。
4. 還　元 4) この溶液から10.0 mlを分液漏斗（100 ml）にとり，塩酸15 ml，塩化第一すず溶液2 mlを加え，ふりまぜて鉄を還元する。	4) ステンレス鋼の場合は塩化第一すず溶液を5 ml加える。モリブデンを含む試料では塩化第一すず（80 w/v %）5 mlを加える。この塩化第一すず溶液の調製は次の様に行う。 塩化第一すず80 gを塩酸50 mlに溶解し，水を加えて100 mlとする。
5. 抽　出 5) チオシアン酸アンモニウム溶液（50 w/v %）3 mlを加え，TOPOシクロヘキサン溶液10.0 mlを正確に加えて，5分間はげしく振りまぜた後静置する。	
6. 測　定 6) 二相に分離後水相を捨て，有機相を脱脂綿でろ過する。 その一部を光度計の吸収セルにとり，波長420 nm付近における吸光度を測定する。	
7. 計　算 7) 検量線よりチタン量を求め，次式によってチタン含有率を算出する。	

手順および操作	備考
$Ti(\%)=\frac{A}{W\times B}\times 100$ A：チタン検出量（g） B：分取比 W：試料はかり取り量（g）	

5. 検量線の作成

標準チタン溶液0，1，3，5，7，10mlを分液漏斗（100ml）にとり，過塩素1ml，さらに塩酸をそれぞれ15，15，14，13，12，10mlを加え，水で25mlにうすめ，以下4.操作4.4)の塩化第一すず溶液添加以降の操作を行って吸光度とすず量との関係線を求め検量線とする。

6. 解　　説

1) 本法はJIS G 1233−1969に基づいて作成した。

2) チタン含有率既知の標準試料を用いて検量線を作成してもよい。

3) 過塩素酸の残存量が15ml（分液後は1.5ml）以上になると塩が析出して分析操作が困難となる。

4) チタンのチオシアン酸錯塩をTOPO−シクロヘキサン溶液に抽出する時の酸は硫酸，過塩素酸，塩酸のいずれを用いても定量値に差はないが，塩酸を用いれば塩析剤を必要とせず，塩化第一すず溶液の添加量による影響もなく，チオシアン酸アンモニウムの添加量による影響もなく，チオシアン酸アンモニウムの添加量は少量でよい。

TOPO抽出時の塩酸濃度は6〜7Nが適当で8N以上になると，チオシアン酸アンモニウムの一部が分解する。

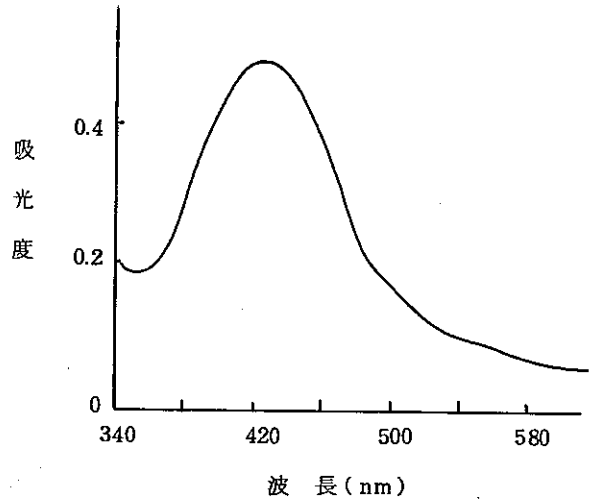
5) 呈色の安定性は溶媒の蒸発を防止すれば3時間は安定である。

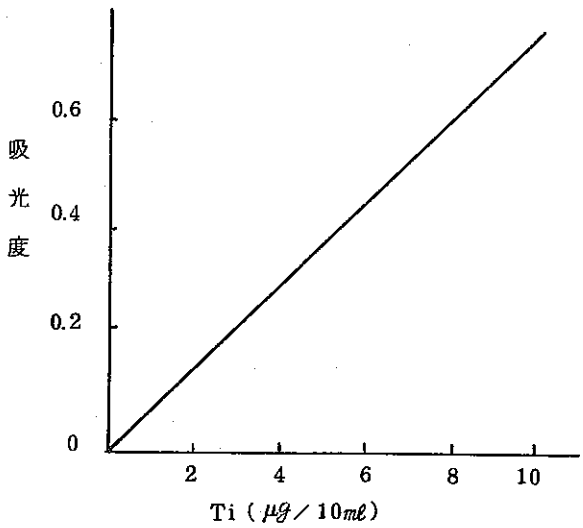
6) 高クロム鋼の場合，塩化第一すず溶液の添加量2mlでは抽出した有機相が赤色を呈し高値を与える。

7) 抽出時間については，鉄を添加した溶液では3〜4分間振とうすれば平衡に達するが，標準チタン溶液のみでは8分間以上の振とうが必要がある。

8) モリブデンを含む鋼では塩化第一すず溶液（80w/v%）5mlを添加することにより抽出時4mgまでの共存してもよい。その他の妨害元素はニオブ，タンタル，タングステンで，その他はたとえ抽出されても420mmでは吸収を示さないので妨害しない。

9) 吸収曲線の1例及び検量線の1例を示す。





13－3 ジアンチピリルメタン吸光光度法(神鋼)

1. 要 旨

試料を塩酸と硝酸で分解し，ふっ化水素酸を加えて蒸発乾固させた後，塩酸酸性でメチルイソブチルケトン(MIBK)でモリブデンを分離する。水相に溶存しているMIBKを，硝酸及び過塩素酸で分解し，過塩素酸白煙を発生させ，塩酸を滴下してクロムを塩化クロミルとして揮散させた後，硫酸を加えて硫酸白煙を発生させる。この溶液から一定量を分取し，アスコルビン酸を加えて鉄などを還元した後，塩酸およびジアンチピリルメタンを加えて呈色させ吸光度を測定する。

2. 適用範囲

ステンレス鋼中のチタン含有率0.002%以上2%未満の試料に適用する。

3. 試 薬

1) 塩酸及び塩酸(2+1，1+1)

2) 硝酸

3) 過塩素酸（60%）

4) ふっ化水素酸（46%）

5) 硫酸（1＋1，1＋9）

6) しゅう酸アンモニウム溶液（3w/v%）

7) アスコルビン酸溶液（10w/v%）

8) ジアンチピリルメタン溶液（1.5w/v%）：ジアンチピリルメタン15gを水200mℓ，硫酸（1＋1）30mℓを加えて溶解し，水で100mℓにうすめる。不溶解性残さがあればろ過してかっ色ビンに保存する。

9) メチルイソブチルケトン（MIBK）

10) 標準チタン溶液（10μg Ti/mℓ）：金属チタン（99.9%以上）1.000gをビーカー（300mℓ）にはかり取り，塩酸80mℓ，硫酸（1＋1）50mℓを加えて加熱分解し，硫酸白煙を発生させる。冷却後，あらかじめ硫酸（1＋1）150mℓを入れてある1000mℓメスフラスコに移し入れ水で標線までうすめて振りまぜる。この溶液を原液とし，使用のつど水で正しく100倍にうすめて標準溶液とする。

4. 操　　作

手順および操作	備　　考
1. 試料はかり取り	
1) 試料をはかり取りテフロン製ビーカー（200mℓ）に移し入れる。	1) 試料はかり取り量 チタン（%）／はかり取り量（g） 0.1 未満／1.0 0.1以上0.2未満／0.5 0.2以上0.5未満／0.2 0.5以上2.0未満／0.1 全操作を通じて空試験を行い結果を補正する。同時に標準試料を分析しチェックする。
2. 分　　解	
2) 塩酸20mℓ，硝酸10mℓを加えて加えて加熱分解した後，ふっ化水素酸0.5mℓを加えさらに加熱を続け，蒸発乾固させる。	2) テフロン製ビーカーは約300℃までの使用には耐える。
3. MIBK分離	

手順および操作	備考
3) 塩酸(2+1)15mℓを加えて溶解し，ポリエチレン製分液漏斗(100mℓ)に塩酸(2+1)15mℓでテフロン製ビーカーを洗って移し入れる。	3) モリブデン含有量が少い場合は塩酸(2+1)15mℓを加え塩類を溶解した後，4,5)以降の手順に従って操作する。
4) MIBK30mℓを加えて，1分間激しく振とう後，静置し水相をテフロン製ビーカー(200mℓ)に移し入れ，塩酸(2+1)5mℓで分液漏斗を洗って合わせ，約3分間煮沸する。	
4. クロム揮散	
5) 硝酸5mℓ，過塩素酸25mℓを加え，加熱濃縮し，過塩素酸の濃厚な白煙を発生させ，溶液の色が赤色となるまでクロムを酸化し，塩酸を滴下してクロムを揮散除去する。	5) 濃厚な白煙を発生させても，溶液の色が赤色を呈さなくなるまで，クロムの揮散操作を行う。過塩素酸白煙処理により，ふっ素イオンを完全に除去すれば，ガラス製ビーカーに溶液を移してクロム揮散処理を行ってもよい。
6) 冷却後，水を加えて塩類を溶解し，硫酸(1+1)10mℓを加えて加熱濃縮し，十分硫酸白煙を発生させる。冷却後塩酸(1+1)10mℓを加えて加熱し，塩類を溶解した後，冷却し，メスフラスコ(100mℓ)に移し入れ，水で標線までうすめる。	6) 過塩素酸が残存すると発色時に濁りを生ずる。
5. 呈色	
7) この溶液から5〜10mℓ分取して2つの50mℓメスフラスコにうつし入れる。	7) チタン量が10〜100μg となるように分取する。チタン含有量が少ない場合，及び過塩素酸が残存するおそれがある場合は，ビーカー2個に一定量(5〜25mℓ)を分取し，加熱濃縮し，硫酸白煙を十分発生させた後冷却し，メスフラスコに移し入れる。この時の液量は10mℓを越えない様にする。以下5.8)以降の手順に従って操作する。

手順および操作	備考
8) 一方のメスフラスコにアスコルビン酸溶液8 mlを加えて振りまぜ第二鉄などを還元する。次に塩酸（1+1）8 mlおよびジアンチピリルメタン溶液20 mlを加え，水で標線までうすめる。	8) ニオブを含有する場合，分取取した後しゅう酸アンモニウム溶液（3 w/v %）2 mlを加えた後，アスコルビン酸溶液添加以降の操作を行う。
9) 他方のメスフラスコにはジアンチピリルメタン溶液の添加のみを除いて同様に操作して対照液とする。	9) 分取液量が50 mg以下で，またクロムなどの有色イオンをほとんど含まない場合には，この操作を省いてもよい。
6. 測　定	
10) 約20分間以上放置した後，溶液の一部を光度計のセルにとり，対照液を対照として，波長385 nm付近の吸光度を測定する。	
7. 計　算	
11) 検量線よりチタン量を求め，次式によってチタン含有率を計算する。 $Ti(\%) = \frac{A}{W \times B} \times 100$ A：チタン検出量（g） B：分取比 W：試料はかり取り量（g）	

5. 検量線の作成

標準チタン溶液0～100 mlを段階的に50 mlメスフラスコにとり以下4.操作5.8)以降の手順に従って操作し，吸光度とチタン量との関係線を求め検量線とする。

6. 解　説

1) 本法は鉄共研化学分析分科会資料CA−1136（愛知製鋼），炉材料分析専門部会提出資料M461（日本ステンレス）を基に，SUS316ステンレス鋼中のチタン分析方法として作成した。

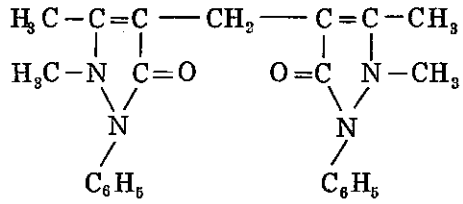
2) ジアンチピリルメタン吸光光度法は妨害元素が少ないなど優れた点が多くＪＩＳ化が決定されているが，炉材料分析専門部会ではモリブデンの高い試料については正誤差を与えることが判明し，モリブデンを除去する方法がとられている。モリブデンの影響について

は現在未検討であるので本法ではＭＩＢＫを用いて大部分のモリブデンを除去することにした。

3) 有色イオンは吸光度に影響するので，ジアンチピリルメタンを加えない溶液を対照液として吸光度を測定することにした。本法では有色イオンによる吸光度を低下させる目的で過塩素酸白煙処理を行ってクロムを塩酸で揮散させているが，呈色液中に過塩素酸が残存する場合濁りを生じるので，硫酸白煙処理を十分に行う必要がある。

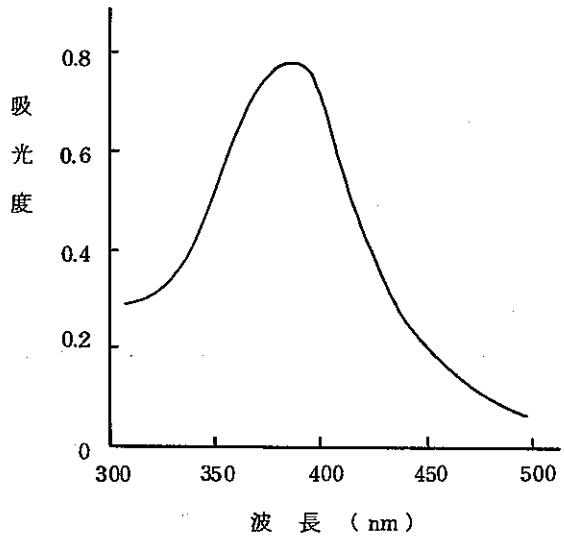
4) ジアンチピリルメタンによるチタンの錯体は塩酸 0.2～1.5 N，または硫酸（1＋1）0.2～3 mℓ／50 mℓの間で一定の吸光度を与える。

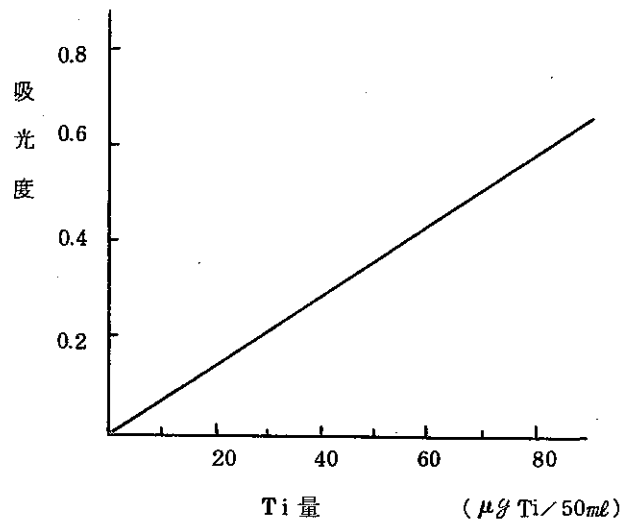
5) ジアンチピリルメタンは次の様な構造を持ち，白色の結晶で，水にはほとんど溶解せず，希釈鉱酸と有機溶媒にはよく溶解する。酸とアルカリには破壊されない。



Ti のほか，Zn, Cd, Cu, Co, Fe, Sc, Au などの抽出分離試薬としても使用できる。

6) 吸収曲線の１例及び検量線の１例を示す。





13－4　TOPO抽出－チオシアン酸塩吸光光度法（住金）

1. 要　　旨

試料を王水で分解し，過塩素酸を加えて白煙を発生させる。一定量を分取し，塩酸及び塩化第一すずを用いて鉄などを還元し，チオシアン酸アンモニウムを加え，トリ－n－オクチルホスフィンオキサイド，シクロヘキサンに抽出したのち，その吸光度を測定する。

2. 適用範囲

本法は，鋼中のチタン含有率0.1％未満で，ニオブ，タンタルおよびタングステンを含まない試料に適用する。

3. 試薬及び装置

1) 塩酸

2) 過塩素酸

3) 王水

4) 塩化第一すず溶液（80w/v％）

塩化第一すず（$SnCl_2 \cdot 2H_2O$）80gを塩酸50mlで溶解し，水で100mlにうすめる。（使用のつど調製する。）

5) チオシアン酸アンモニウム溶液（50w/v％）

6) トリ－n－オクチルホスフィンオキサイド，シクロヘキサン溶液（0.01M）以下TOPO溶液と略す。

トリ－n－オクチルホスフィンオキサイド3.9gをシクロヘキサンに溶解して1lにうすめる。

7) 標準チタン溶液（1μg Ti/ml）

金属チタン（99.5％以上）0.1000gを塩酸（1＋1）で加熱分解し，冷却後塩酸（1＋1）で1000mlにうすめ標準原液とする。標準原液の一定量を分取し，塩酸(1＋1)で正確に100倍にうすめて，標準溶液とする。

8) ビーカー（容量200ml）

9) メスフラスコ（容量100ml）

10) ピペット（容量10ml）

11) 分液漏斗（容量100ml）

12) 振とう機

13) 光度計

4. 操　　作

手順および操作	備　　考
1. 試料はかりとり	
1) 試料をビーカー（容量200mℓ）にはかりとる。	1) 試料はかりとり量 チタン含有率(%) / 試　料(g) 0.01 未満 / 0.500 0.01 以上 0.03 未満 / 0.200 0.03 以上 0.10 未満 / 0.100 標準試料を同時に定量して分析値をチェックする。 空試験を同時に並行して実施する。 使用するビーカーは，他の元素定量用と混同しない専用のものを用いる。
2. 分　　解	
1) 王水10mℓを加えて静かに加熱分解したのち，過塩素酸10mℓを加えて引続き加熱して濃厚な白煙を発生させる。	
3. ろ過洗浄	
3) 放冷後水約40mℓを加えて塩類を溶解する。	
4) ろ紙（5種B）を用いて，メスフラスコ（容量100mℓ）にろ過し，温水で充分洗浄	4) 残さ中に不溶性チタンが含まれている場合は，ろ紙と共に白金るつぼな移し，灰化強熱し冷却後ふっ化水素酸処理を行なったのち，ピロ硫酸カリウム1gを加えて加熱融解し，融塊を温水約50mℓに溶解する。以下手順および操作4)以降に従って処理し，不溶性チタン量を求める。
4. 希　　釈	
5) 常温まで冷却したのち，水を加えて線までうすめてよく振り混ぜる。	
5. 分　　取	
6) 10.0mℓを分液漏斗（容量100mℓ）に分取する。	
6. 還　　元	
7) 塩酸15mℓ及び塩化第一すず溶液	7) 炭素鋼，低合金鋼などの試料は，塩化第

手順および操作	備考
（80w/v%）5mℓ を加えて振り混ぜ，鉄などを還元する。	一すず溶液（20w/v%）2mℓで充分である。また18－8ステンレス鋼では5mℓを加える。分取液中にモリブデン10μg以上含有する試料では，塩化第一すず溶液（80w/v%）5mℓを添加することにより，モリブデン4mgまでの共存はその影響を防止することができる。 塩化第一すず溶液（20w/v%）の調製は，塩化第一すず20gを塩酸20mℓに溶解し，水で100mℓにうすめる。
7. 呈　色	
8) チオシアン酸アンモニウム溶液（50w/v%）5mℓを加え，振り混ぜ，次にＴＯＰＯ－シクロヘキサン溶液10mℓを正確に加えて，5分間激しく振り混ぜて静置したのち下層を捨てる。	
8. 測　定	
9) 有機層を乾燥ろ紙（5種A）でろ過し，吸収セルにとりシクロヘキサンを対照液として420nm付近の吸光度を測定する。	
9. 計　算	
10) 試料溶液の吸光度から空試験の吸光度を差し引いた吸光度から，チタン含有量を求め，次の式からチタン含有率を算出する $\text{チタン}\% = \frac{A}{W \times R} \times 100$ ここにA：試料溶液のチタン含有量(g) R：試料溶液の分取比 W：試料はかりとり量(g)	

5. 検量線の作成

チタン含有率既知の標準試料を用いて，手順および操作1以降に準じて処理し作成するか，標準チタン溶液（1μg/mℓ）を0，2，4，6，8，10mℓを，それぞれ分液漏斗（容量100mℓ）にとり，過塩素酸1mℓ及び塩酸をそれぞれ15，13，12，10mℓと加え，塩化第一すず溶液（20w/v%）2mℓを加え振り混ぜたのち，手順および操作7.以降に準じて行ないチタン量と吸光度との関係線を作成する。ただし振とう時間は，10分間とする。

6. 解　　説

1) 本法は，鉄及び鋼のJISG1223−1969に基いて作成したものである。

2) チタン−チオシアン酸錯体をTOPO−シクロヘキサンで抽出する時の使用酸としては，塩酸，過塩素酸，硫酸などを用いても定量結果に差異は認められない。
しかし塩酸以外の酸では，塩析剤を使用する必要があり，この点塩酸使用が有利である。抽出時の塩酸濃度は，6〜7Nが適当で8N以上では，チオシアン酸アンモニウムの一部が分解する恐れがある。

3) 抽出時間については，鉄共存時の溶液では，3〜4分の振とうで充分であるが，標準溶液のみで検量線を作成する場合は，10分間の振とうが必要である。また呈色溶液の安定性については，溶媒の揮散を防止すれば約3時間は変化しないと云われている。

4) 妨害元素については，ニオブ，タンタル，タングステンで，その他の元素については，たとえ抽出されても420nmでは錯体自身吸収を示さないので妨害しない。

5) 本法におけるチタン錯体の吸収曲線および検量線の一例を図1，2に示す。

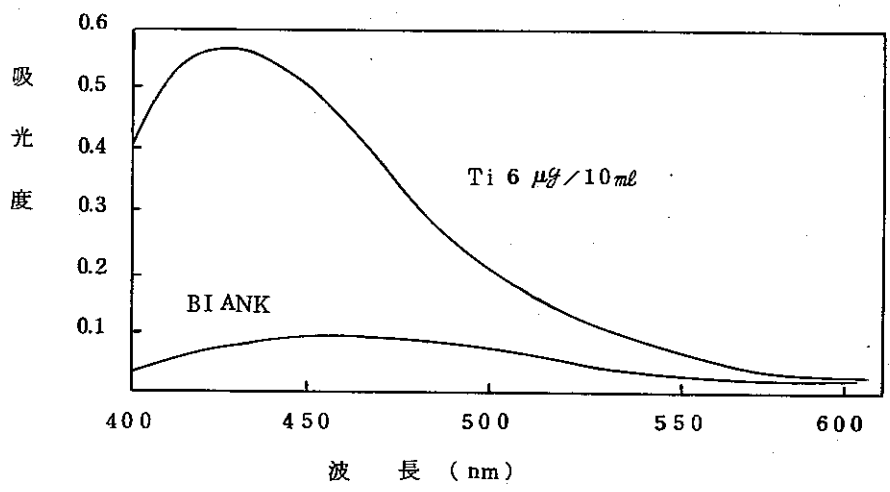


図1. 吸収曲線の一例

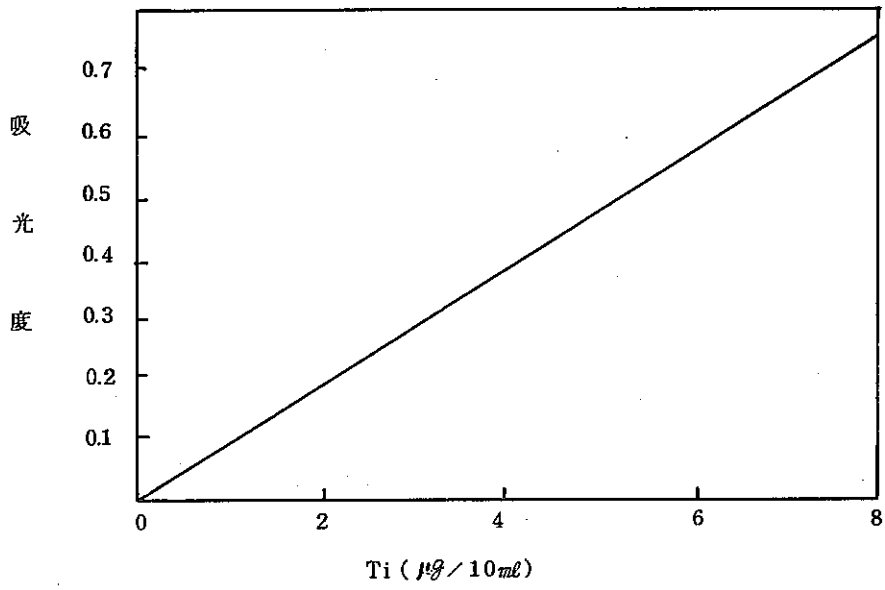


図 2. 検量線の一例

13 − 5　ジアンチピリルメタン吸光光度法（住金）

1. 要　　旨

試料を硫酸で分解し，過酸化水素水を加えて鉄などを酸化したのち，ろ過して残さを硝酸過塩素酸，硫酸で分解し主液に合せる。一定量を分取しアスコルビン酸を加えて鉄などを還元したのち，塩酸及びジアンケピリルメタンを加えて呈色し，その吸光度を測定する。

2. 適 用 範 囲

本法は，鋼中のチタン含有率 0.5％未満の試料に適用する。

3. 試薬及び装置

1) 塩酸（1＋1）

2) 硝酸

3) 過塩素酸

4) 硫酸（1＋1・1＋9・2＋100）

5) 王水

6) りん酸（1＋1）

7) アスコルビン酸溶液（10w/v％）使用の都度調製する。

8) ジアンチピリルメタン溶液（1.5w/v％）

ジアンチピリルメタン15gを水300mℓ及び硫酸（1＋1）30mℓを加え溶解したのち，水で1ℓにうすめる。不溶解残さがあればろ過して，かっ色びんに保存する。

9) 標準チタン溶液（20μgTi／mℓ）

高純度酸化チタン（あらかじめ500℃以上の温度で30分間以上　熱脱水し，デシケー

ター中で放冷する。）0.1670 g を石英ビーカー（容量250 mℓ）にはかりとり，硫酸アンモニウム10 g 及び硫酸15 mℓを加えて加熱分解する。放冷後硫酸（1＋10）50 mℓを徐々に加えて静かに煮沸したのち水冷する。硫酸（1＋10）で1000 mℓにうすめて標準原液とする。これより一定量を分取し，硫酸（1＋10）で正確に5倍にうすめて標準溶液とする。

10) ビーカー（容量300 mℓ）

11) メスフラスコ（容量50 mℓ，200 mℓ）

12) 光度光度計

4. 操　　作

手順および操作	備　　考
1. 試料はかりとり	
1) 試料をビーカー（容量300 mℓ）にはかりとる。	1) 試料はかりとり量 チタン含有率(%) / 試料はかりとり量(g) 0.1 未満 / 2.000 0.1以上0.2未満 / 1.000 0.2以上0.5未満 / 0.500 標準試料を同時に行ない定量値をチェックする。 試薬のみの空試験を並行して実施する。
2. 分　解	
2) 王水20 mℓを加えて静かに加熱分解したのち，硫酸（1＋1）10 mℓ及びりん酸（1＋1）5 mℓを加えて引続き加熱し，硫酸白煙を発生させる。	2) 試料2 gはかりとった場合は，硫酸（1＋1）を15 mℓ加える。 クロム含有率が高に試料の場合は，あまり硫酸白煙を発生し過ぎると塩類が溶けにくくなるので注意が必要である。
3. 塩類溶解	
3) 塩酸（1＋1）20 mℓを加えたのち温水20 mℓを加えて，静かに加熱し塩類を溶解する。	3) ニオブを含む試料については，しゅう酸アンモニウム（3 w/v %）40 mℓを加えたのち，塩酸（1＋1）20 mℓを加えて塩類を溶解する。
4. ろ過洗浄	
4) ろ紙（5種B）を用いてろ過し，温	

手順および操作	備考
硫酸（2＋100）で2～3回温水で2～3回洗浄し，ろ液は主液として保存する。	
5. 残さ処理	
5) 残さはろ紙と共に元のビーカーに移し入れ，硝酸20 mℓ，過塩素酸5 mℓ及び硫酸（1＋1）10 mℓ 加えて加熱し，硫酸白煙を充分に発生させ液量を2～3 mℓとしたのち熱源より降し放冷する。	5) 残さが多い場合は，ろ紙と共に白金るつぼに移し入れ，乾燥したのち強熱灰化し冷却する。硫酸（1＋1）で湿し，ふっ化水素酸（46%）約5 mℓを加え静かに加熱し，シリカ及び硫酸を揮散させる。冷却後ピロ硫酸カリウム2 gを加えて融解したのち，白金るつぼをビーカー（容量300 mℓ）に入れ，温水約30 mℓを加えて静かに加熱して融解物を溶解し，白金るつぼを温水で洗って取り出したのち，手順および操作7以降に従う。
6. 塩類溶解	
6) 水約20 mℓを加え静かに加熱して塩類を溶解する。	
7. 希　釈	
7) 先の主液と合せメスフラスコ（容量200 mℓ）に移し入れ冷却したのち，水で標線までうすめてよく振り混ぜる。	7) 不溶解物の存在する場合は，ろ紙（5種A）でろ過し温水で洗浄したのち，主液と合せる。タングステンなどのような微細な沈殿をろ過する場合は，ろ紙（5種C）パルプを用いるとよい。
8. 分　取	
8) 5～10 mℓを正確にメスフラスコ（容量50 mℓ）に定量用と空試験用と各1ケ宛分取する。	8) チタン含有量が40～60 μg となるように分取する。
9. 呈　色	
9) アスコルビン酸溶液（10 w/v%）8 mℓを加えて振り混ぜ，第二鉄などを還元する。	
10) 塩酸（1＋1）8 mℓとジアンチピリルメタン溶液（1.5 w/v%）20 mℓを加え，	10) 空試験用のものには，ジアンチピリルメタン溶液を加えない。

手順および操作	備考
水で標線までうすめてよく振り混ぜる。	
10. 測　定	
11) 20分間放置したのち，溶液の一部を吸収セルにとり，空試験を対照として，波長385 nm 付近の吸光度を測定する。	11) 対照液は水を用いてもよい。このときは，別に測定した実験液の吸光度を差し引く。
11. 計　算	
12) あらかじめ作成してある検量線を用いてチタン含有量を求め，次の式からチタン含有率を求める。 $\text{チタン含有率}(\%) = \frac{A}{W \times R} \times 100$ ここにA：試料溶液のチタン含有量(g) W：試料はかりとり量(g) R：試料溶液の分取比	

5. 検量線の作成

チタン含有率既知の標準試料を用い，手順および操作1.以降に従って処理し，吸光度とチタン含有量との関係線を求めて検量線とするか，または標準チタン溶液（20μg Ti/mℓ）0～8.0mℓを段階的にメスフラスコ（容量50mℓ）に加え，塩酸（1＋1）8mℓ，ジアンチピリルメタン溶液（1.5 w/v%）を加え水で標線までうすめて振り混だたのち，手順および操作10以降従って処理し，吸光度とチタン量との関係線を求めて検量線とする。

6. 解　説

(1) 本法は，1970年鉄鉱石分析法のJIS法に採用された方法で，現行の過酸化水素法，TOPO抽出吸光光度法に比べて共存元素の影響は殆んどなく，鉄などの共存成分の分離を必要とせず，強酸性で呈色するので分析操作も極めて簡単であり，日常作業分析法としては最適と考えられる。

(2) 標準溶液は，金属チタンを稀塩酸で溶解するか，酸化チタンをピロ硫酸カリウムで融解して作成する方法などがあるが，これらの方法は，調製に時間がかかるので硫酸，硫酸アンモニウムで調製する方法を採用した。

(3) 残さ処理は，日常作業分析法として多量の試料を処理する際には，混酸で分解する方が簡単であるので本文に，残さの多い場合ピロ硫酸カリウム融解法を備考に採用した。しか

し酸分解の場合過塩素酸が呈色液中に微量でも残存すると，濁りを生ずるので充分硫酸白煙を発生させ完全に過塩素酸を除去しなければならない。

(3) りん酸（1＋1）5 mℓを添加することにより，タングステンを含む試料においては，タングステン酸の分離操作が不要となり，硫酸白煙処理操作が非常にやり易いことなどから全操作に用いるように改めたが，その実験結果を表1，2に示す。

実験結果：タングステン含有鋼（チタン 0.42％）にりん酸（1＋1）添加量を変化させて定量した結果は，表1の通りである。

表　1

りん酸（1＋1）添加量（mℓ）	吸光度	空試験吸光度	定量値（％）
2	0.321	0.003	0.418
3	0.324	0.004	0.420
4	0.324	0.004	0.420
5	0.323	0.004	0.419
6	0.322	0.003	0.419
7	0.319	0.005	0.414
10	0.315	0.006	0.409
15	0.306	0.010	0.396
20	0.297	0.010	0.387

またステンレス（18−8）に標準チタン溶液及び標準タングステン溶液を加え合成試料を用いてタングステン許容量を検討した結果は表2の通りである。

表　2

タングステン添加量 mg	吸光度	空試験吸光度	定量値（％）
0	0.015	0.010	−
ステンレス 0.5 g ＋ 0	0.323	0.009	0.205
〃 ＋ 2	0.318	0.012	0.201
〃 ＋ 3	0.317	0.012	0.201
〃 ＋ 4	0.320	0.014	0.201
〃 ＋ 5	0.311	0.012	0.195
〃 ＋ 7	0.285	0.015	0.175
〃 ＋ 8	0.270	0.013	0.167
〃 ＋ 10	0.266	0.013	0.163

りん酸（1＋1）5 mℓの添加により，タングステン含有量8％までの影響はなく定量可能であるが，10％以上の共処量では，呈色時沈殿が析出してチタン量は次第に低値を示す傾向が認められた。

(4) モリブデンの影響については，チタン含有量が特に微量の場合は認められる。その一例を次に示す。

純鉄2 gにチタン100 μgを添加し，モリブデン0，1，1.5，2，3％と段階的に変えた

場合106，124，136，148，160μgと徐々に高値を示し，SUS316の実際試料においては次のような結果を示した。

試料＼方法	TOPO抽出法(%)	本　法　(%)	本法(MoをMIBKで除去)(%)
A	0.003	0.007	0.002　※
B	0.001	0.006	0.001　※

※定量は無理であるが，検量線からの読取り値

合成試料と実際試料ではモリブデンの影響量に差のある結果を示したが，これは吸光度の読み取り誤差等から出たものと考えられるが，モリブデンを含有する試料においては，微量チタンを定量する場合はMIBKによりモリブデンを分離したのち操作を行なう必要があるがこの場合はTOPO抽出吸光光度法を採用すべきである。しかしニオブ，タングステンの含む試料には適用出来ない欠点がある。

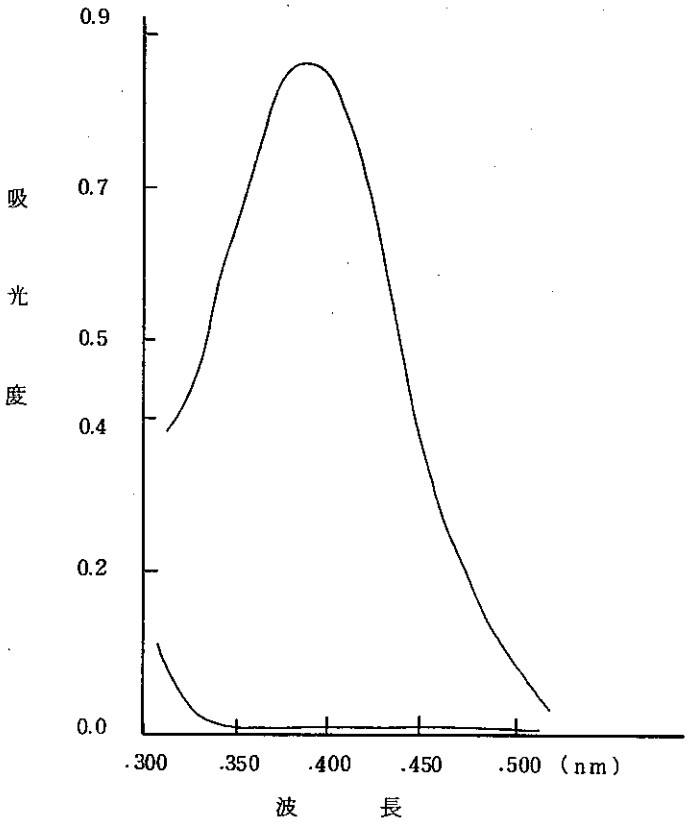
(5)　ニオブが共存すると呈色溶液がわずかに濁りが生じ，ろ過して吸光度を測定するとやゝ低値を示すが，硫酸白煙発生後塩類を溶解する際しゅう酸アンモニウムを添加することにより2mg迄の影響がなくなるが，実験を行なっていないが，試料溶解時に加えるりん酸によりその影響はなくなるのではないかと考えている。

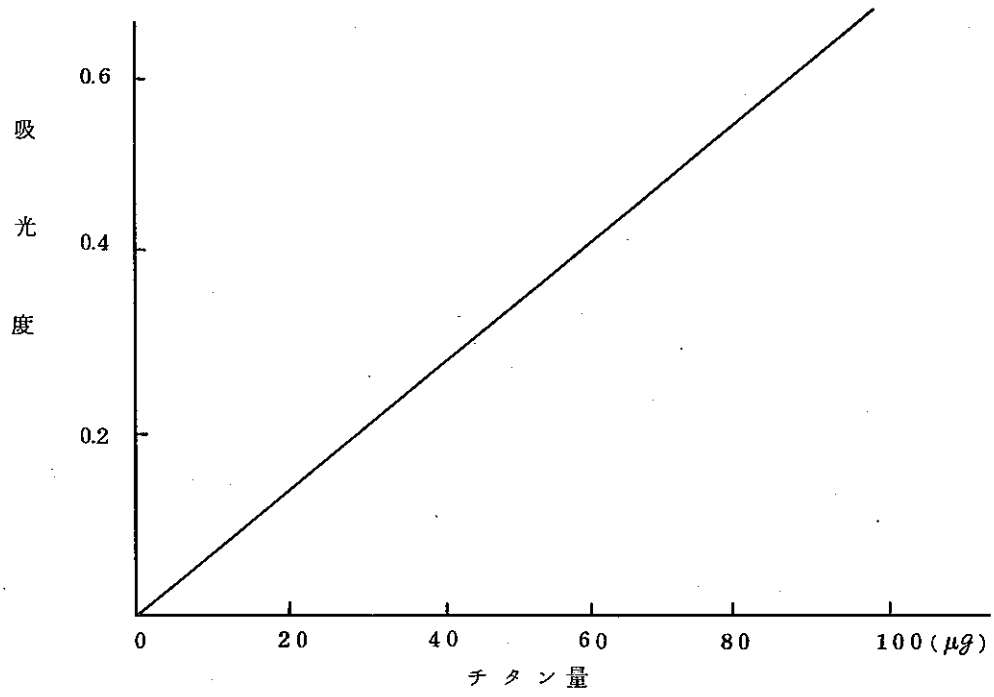
(6)　一定の吸光度が得られる塩酸濃度は約0.3～1.8位いであるが，本法では約1N程度となるように，塩酸（1＋1）添加量を8mlと規定した。

(7)　空試験値は有色イオンの有無にかかわらず，すべての試料について行なった方がよい。

(8)　本法における吸収曲線，検量線の一例を図1，2に示す。

N841−76−24


0.9
0.7
0.5
0.4
0.2
0.0
吸光度
.300
.350
.400
.450
.500 (nm)
波長


0.6
0.4
0.2
吸光度
0
20
40
60
80
100(μg)
チタン量

14. バナジウム (V)

14－1. N－BPHA抽出吸光光度法（動燃）

1. 要　旨

試料を王水で加熱分解し，硫酸およびりん酸を加え白煙処理を行う。冷却後塩類を水で溶解しポリエチレン製分液ロートに移し入れて，フッ化水素酸を加える。硫酸第一鉄アンモニウムを加えクロムを還元したのち，過硫酸アンモニウムを加えてバナジウムを酸化しBPHA－クロロホルム溶液でバナジウムを抽出し，波長530nmでの吸光度を測定してバナジウムを定量する。

2. 適用範囲

本法は鉄，ステンレス鋼およびニッケル基合金中のバナジウム含有率0.0001％以上の試料に適用できる。

3. 試薬および装置

1）王　　水

2）硫酸（1＋1）

3）りん酸

4）フッ化水素酸（46％）

5）硫酸第一鉄アンモニウム溶液（10％）

硫酸第一鉄アンモニウム（$FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$）10gを硫酸（1＋1）3mlと水約50mlを用いて溶解し水で100mlにする。この溶液は使用のつど調整する。

6）過硫酸アンモニウム溶液（45％）

この溶液は使用のつど調整する。

7）BPHA－クロロホルム溶液（0.1％）

N－ベンゾイル－N－フェニルヒドロキシルアミン1gをクロロホルムに溶解して1lにする。

冷蔵庫に保存すれば1ケ月間は安定である。

8）クロロホルム

9）バナジウム標準溶液（200μg/ml）

ビーカー（250ml）に0.1785gのV_2O_5を採取し，硫酸（1＋1）50mlと硝酸5mlで加熱溶解する。さらに加熱を続けて硫酸白煙を発生させる。冷却後水で500mlに希釈する。使用のつど水で希釈して使用する。

10）ポリエチレン製分液ロート（100または250ml）

11）振り混ぜ機

12）分光光度計

13）吸収セル（10㎜）

4. 操　作

手順および操作	備　考
1. 試料はかり取り	
1）試料をビーカー（200㎖）に正しくはかり取る。	1）試料はかり取り量 バナジウム含有率（%）／試料はかり取り量（g） ＜0.001／1.0 0.001～0.002／0.5 0.002～0.1／0.2 ＞0.1／0.1
2. 分　解	
2）王水30㎖を加えて加熱分解する。	2）ニッケル基合金の場合は混酸を用いる。
3. 白煙発生	
3）硫酸（1＋1）14㎖とりん酸5㎖を加え，加熱を続けて硫酸白煙を発生させる。	
4）冷却後ビーカーの側壁を少量の水で洗い，再び硫酸白煙を発生させる。	
4. 塩類溶解	
5）冷却後水約10㎖を加えて塩類を加熱溶解する。	
6）冷却後水を用いて，ポリエチレン製分液ロートに移し入れて，フッ化水素酸（46%）10㎖を加え，水で液量を50㎖にする。	
5. 還元・酸化	
7）硫酸第1鉄アンモニウム溶液（10%）4㎖を加えて振り混ぜる。	7）クロムを3価に還元する。
8）2～3分間放置後，過硫酸アンモニウム溶液（45%）10㎖を加えて振り混ぜる。	8）バナジウムを5価に酸化する。
6. 抽　出	
9）約5分間放置後，BPHA−クロロホル	

手順および操作	備　　考
ム溶液（0.1％）20.0mℓを正確に加えて，振り混ぜ機で2分間激しく振り混ぜて，バナジウム−BPHA錯体をクロロホルムに抽出する。 7. 測　　定 10）静置後，クロロホルム相を脱脂綿を通して吸収セル（10mm）に移し入れ，クロロホルムを対照に530 nmでの吸光度を測定する。 11）あらかじめ作成してある検量線を用いて，バナジウム量を求める。 8. 計　　量 12）バナジウム含有量を次式によって計算する。 $\text{バナジウム}(\%)=\frac{A}{W}\times 100$ A：バナジウム検出量（γ） W：試料はかり取り量（γ）	

5. 検量線の作り方

バナジウム標準溶液（20μγ/mℓ）から，バナジウムとして0〜200μγを段階的にポリエチレン製分液ロートにそれぞれ分取して，硫酸（1＋1）14mℓ，りん酸5mℓおよびフッ化水素酸（46％）10mℓを加え，水で液量を50mℓにする。以下操作手順に従って操作を行い，吸光度とバナジウム量との関係線を作成して検量線とする。

6. 解　　説

1）本法は，「ジルコニウム合金中のバナジウムの定量法」を応用し作成した。

2）りん酸の使用は，硫酸白煙処理の際の突沸防止に有効で，また塩類を水に溶解する時容易に溶解する。

使用量は1〜6mℓまで添加した結果吸光度に変化が見られなかったので，5mℓとした。

3）抽出の際の硫酸−フッ化水素酸濃度は，2M硫酸−4Mフッ化水素酸濃度とした。

4）過硫酸アンモニウムの添加量は，鉄1γ含有時4γ以上で吸光度が一定になるため，45

%溶液１０mlを加えることにした。

5）ＢＰＨＡの濃度は，0.075%以上で一定になることから，バナジウムとＢＰＨＡのモル比が１：１０の濃度である0.1%のＢＰＨＡを使用することにした。

6）振とう時間は１分間以上振とうすれば，すみやかに抽出は平衡に達する。また抽出回数は１回でも３回でもほぼ同じ結果であることから，クロロホルムを２０mlを使用し，２分間振とうし１回抽出にした。

7）バナジウムーＢＰＨＡ錯体は，１２０分まで測定したところ，吸光度の変化は見られず蒸発を考慮すれば長時間安定である。

8）クロムと鉄妨害は，硫酸第１鉄アンモニウムと過硫酸アンモニウムの還元酸化反応で除去することができるが，マンガンとモリブデンは除去できないために，波長を４７５ nm（吸収極大）から５３０nmに移行することにより除去している。

9）共存元素の影響は，鉄1,000mg，ニッケル1,000mg，クロム５００mg，アルミニウム２００mg，モリブデン１００mg，マンガン・コバルト・チタン・ニオブ５０mg，けい素２０mgおよび銅１０mgまでは無視できる。

10）検量線の一例を図１に示す。

（酒井）

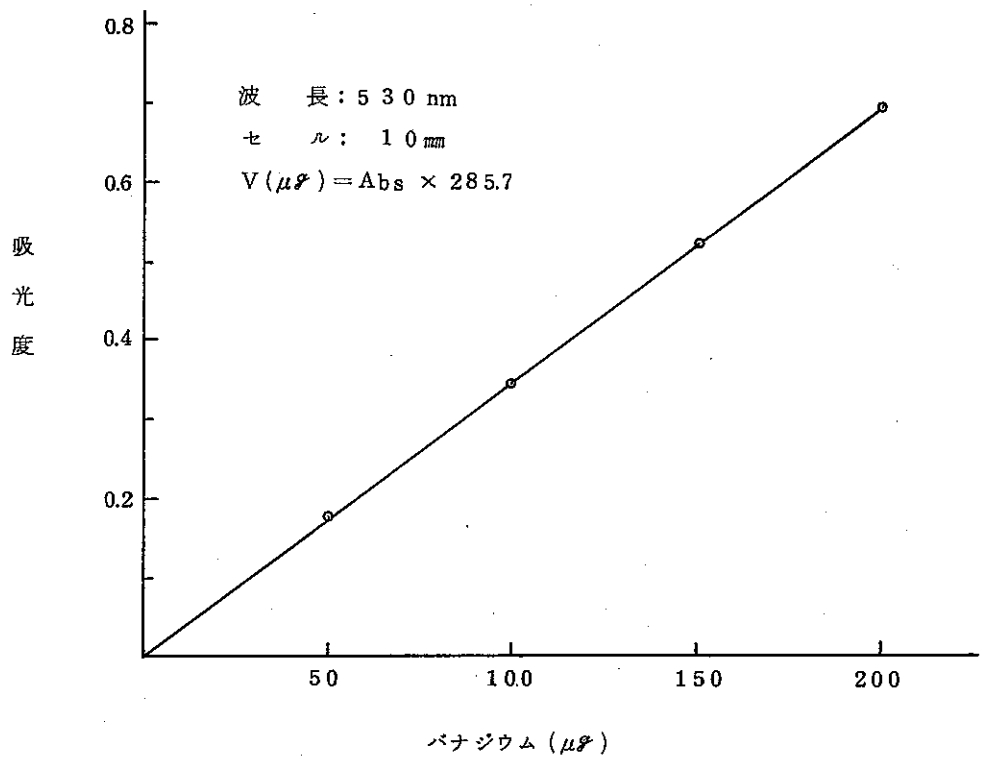


図１　バナジウムの検量線の一例

14−2. N−BPHA抽出吸光光度法（神鋼）

1. 要　旨

試料を塩酸及び硝酸で分解し，過塩素酸白塩処理を行った後，過マンガン酸カリウムを加えてバナジウムを酸化する。これにN−ベンゾイルフェニルヒドロキシルアミン（N−BPHA）クロロホルム溶液を加え，バナジウムの錯体を抽出し，その吸光度を測定する。

2. 適用範囲

本法はステンレス鋼中のバナジウム含有率0.5％未満の試料に適用する。

3. 試　薬

1）塩酸及び塩酸（2＋1）

2）硝　酸

3）過塩素酸（60％）

4）過酸化水素水（3％）

5）りん酸（1＋1）

6）塩化ナトリウム

7）過マンガン酸カリウム溶液（0.3W／V％）

8）銅溶液：銅1gを硝酸で分解し，過塩素酸20mlを加えて過塩素酸白煙処理をじゅうぶん行い，冷却後水で100mlとする。

9）N−BPHAクロロホルム溶液：N−ベンゾイルフェニルヒドロキシルアミン0.2gをクロロホルム300mlに溶解し，かっ色びんに入れて保存する。

10）標準バナジウム溶液（100μgV／ml）；金属バナジウム（99.9％以上）1.000gをはかり取ってビーカー（500ml）に移し，王水30mlを加え，加熱分解し濃縮する。塩酸20mlを加え，加熱溶解し，冷却後1000mlのメスフラスコに移し，水で標準までうすめる。この溶液を原液とし，使用のつど水で正しく10倍にうすめる。

4. 操　作

手順及び操作	備　考
1. 試料はかり取り 1）試料をビーカー（200ml）にはかり取って時計ざらでおおう。	1）試料はかり取り量 V含有率（％）／はかり取り量（g） 0.05未満／2.0 0.05以上0.1未満／1.0 0.1以上0.5未満／0.20 全操作を通じて空試験を行い結果を補正する。同時に標準試料を分析し結果をチェ

手順及び操作	備考
	ックする。
2. 分　解	
2）塩酸２０㎖，硝酸１０㎖を加えて加熱分解する。過塩素酸２５㎖を加えさらに加熱を続け，過塩素酸の濃厚な白煙を発生させてクロムを酸化する。	
3. クロム揮散	
3）溶液の色が赤色を呈したなら，塩化ナトリウムを少量ずつ分けて加えクロムを塩化クロミルとして揮散除去する。	3）過塩素酸の濃厚な白煙を発生させても溶液の色が赤色を呈さなくなるまでこの操作をくり返す。
4）放冷後，温水約３０㎖を加え，これに過酸化水素水（３％）を滴加した後，加熱し，１～２分間煮沸して過剰の過酸化水素を分解する。	
4. ろ　過	
5）ろ紙（５種Ａ）を用いて１００㎖のメスフラスコにろ過し，温水で３～４回洗浄した後，常温まで冷却し，水を加えて標線までうすめて振り混ぜる。	
5. 抽　出	
6）分液漏斗（２００㎖）にりん酸（１＋１）７㎖と銅溶液１㎖，それに試料溶液10.0㎖を正確に分取して加える。	
7）振り混ぜながら過マンガン酸カリウム溶液を滴加し，微紅色を呈してからさらに１滴を過剰に加え約1分間静置してバナジウムを完全に酸化する。Ｎ－ＢＰＨＡクロロホルム溶液１5.0㎖を加え，つぎに塩酸（２＋１）１０㎖を加えて過剰の過マンガン酸カリウムを還元	

手順及び操作	備考
し，約３０秒間ふりまぜて静置する。 6. 測　定 8）二相に分離後，有機相を脱脂綿でろ過する。この溶液の一部を光度計の吸収セルに取り，波長５３０nm付近の吸光度を測定する。 7. 計　算 9）検量線よりバナジウム量を求め次式よりバナジウム含有率を算出する。 $V(\%)=\frac{A}{W\times B}\times 100$ A：バナジウム検出量（g） B：分取比 W：試料はかり取り量（g）	

5. 険量線の作成

純鉄１gを数個のビーカー（２００ml）にはかりとり，標準バナジウム溶液（１００μg/ml）を０～１０ml加え，以下４操作2.2）以降の手順に従って操作し吸光度とバナジウム量との関係線を求めて検量線とする。

6. 解　説

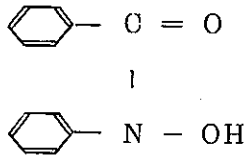
1）本法は鉄共研化学分析分科会資料CA1075，及びJISG1221－1969を基にして作成した。

2）本法によれば，分取した溶液中に鉄２００mg，ニッケル１００mg，コバルト１００mg，クロム（Ⅲ）１０mg，アルミニウム５０mg，銅５０mg，チタン５mg，モリブデン１０mg，ジルコニウム５mg，ニオブ２mg，ひ素１mg，すず１mg，鉛１mg，アンチモン１mg及びビスマス１mgまでの共存は支障とならない。

3）銅溶液を添加することにより，鉄，マンガンなどの共存元素の影響を防止することができ，空試験値も減少する。

4）バナジウム（Ⅴ）のN－BPHA錯体の呈色はすみやかであり，ただちに吸光度の測定を行ってもよく，クロロホルムの揮散を防止すれば約4時間は安定である。

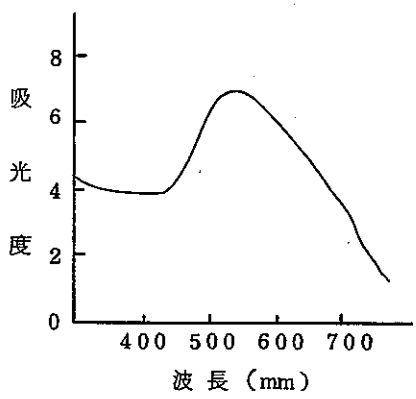
5）クペロンに類似した構造をもつN−BPHAは白色針状結晶（m.p.121〜122℃）で有機溶媒にはよくとける。金属イオンとの反応性はクペロンと類似しているが熱，光，空気に対してはクペロンより安定である。水溶液中では弱い一塩基酸として振舞う。アルカリと濃硝酸はBPHAを分解する。酸性溶液ではSn，Zr，V(Ⅴ)，Mo(Ⅵ)，W(Ⅵ) とPH4ではCu，Fe，Aℓ，と水に不溶のキレートを作るがCo，Cℓ，Pb，Hg，Mn，U(Ⅵ)，Zn とは反応しない。V(Ⅴ) は2〜10Mの強酸溶液から紫色の不溶性キレートを沈殿しクロロホルムに抽出される

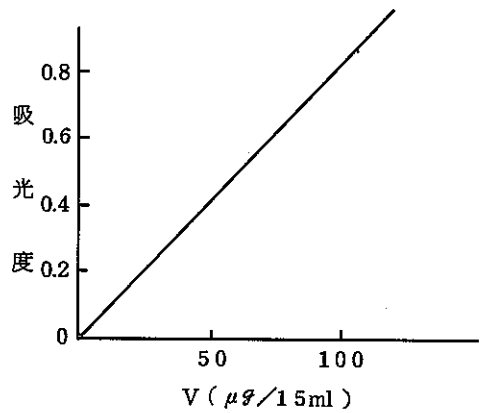


V(Ⅴ) の紫色のN−BPHA錯体は比較的に濃い塩酸溶液では次の様な組成を持つと思われる。

〔$(C_{13}H_{10}O_2N)_2VO_2H\cdot HC\ell$〕および$VO(C_{13}H_{11}O_2N)_2C\ell$

6）吸収曲線の1例及び検量線の1例を示す。





14−3. 原子吸光分析方法（神鋼）

1. 要　旨

試料を塩酸及び硝酸で分解し，過塩素酸を加えて白煙を発生させる。冷却後，塩酸を加えて加熱溶解し，水を加えてろ過し，干渉防止剤としてアルミニウム溶液を加え，一定量にうすめ，原子吸光光度計を用いて吸光度を測定する。

2. 適用範囲

本法は，ステンレス鋼中のバナジウム含有率0.005以上 3.5％未満の試料に適用する。

3. 試料及び装置

1）塩酸，及び塩酸（2＋100）

2）硝　酸

3）過塩素酸（６０％）

4）純　鉄

5）塩化アルミニウム溶液（１２mgAℓ／ml），塩化アルミニウム（$AlCl_3 \cdot 6H_2O$）１１０gを水で溶解し，１０００mlにうすめる。

6）標準バナジウム溶液（１０００μgV/ml）：バナジウム（９９.９％以上）1,０００gをはかり取ってビーカー（５００ml）に移し，王水３０mlを加え加熱分解し濃縮する。塩酸２０mlを加え，加熱分解し冷却後１０００mlのメスフラスコに移し，水で標準までうすめる。

7）原子吸光光度計

4. 操　作

手順及び操作	備　考
1. 試料はかり取り	
1）試料をはかり取ってビーカー（２００ml）に移し入れる。	1）試料はかり取り量 バナジウム含有率（％）／はかり取り量 0.００５以上0.２未満／1.０００ 0.２以上2.０未満／0.２００ 2.０以上3.５未満／0.１００
2. 分　解	全操作にわたって空試験を行い結果を補正する。標準試料を同時に分析しチェックする。
2）塩酸２０ml，硝酸１０mlを加えて静かに加熱分解する。	
3）過塩素酸を加え白煙を発生させ，濃縮し冷却する。	3）過塩素酸添加量 試料はかり取り量／過塩素酸素 1.０００g／１５ml 0.２００及び0.１００g／１０ml 過塩素酸の残留量はできる限り少なくする（フレーム安定時間を長くするため）。
3. ろ　過	
4）塩素１０mlを加えて加熱し析出した塩類を溶解して，水２０mlを加える。これをあらかじめアルミニウム溶液１０mlを入れてある１００mlのメスフラスコにろ紙（５種Ａ）を用いてろ過	4）溶液中に二酸化けい素などの不溶解残さがない場合はろ過を省略してもよい。

手順及び操作	備考
し，温塩酸（2＋100）でろ紙上を数回洗浄し，常温まで冷却した後，水で標準までうすめる。	
4. 測　定	
5）原子吸光光度計を用いて，この溶液を亜酸化窒素－アセチレンフレーム中に噴霧して，318.4 nm におけるバナジウムの吸光度を測定する。	5）分析試料の数が多い場合は，特定の溶液を数試料おきに噴霧し，前の吸光度と比較し測定条件の変動をチェックする。測定条件は装置によって異るのであらかじめ最適条件を定めておく。
5. 計　算	
6）検量線よりバナジウム量を求め次式に従ってバナジウム含有率を算出する。 $\text{バナジウム}(\%) = \frac{A}{W} \times 100$ ここに A：バナジウム検出量（g） W：試料はかり取り量（g）	6）検量線は分析のつど作成する。

5. 検量線の作成

1）バナジウム含有率0.2％未満

純鉄1.000gずつを数個はかり取り，それぞれビーカー（200mℓ）に移し，標準バナジウム溶液（1mgV/mℓ）0～2.0 mℓを段階的に加え，以下4操作2.2）以降の操作を行って，吸光度とバナジウム量との関係線を求め検量線とする。

2）バナジウム含有率0.2％以上3.5％未満

純鉄0.200gをはかりとってビーカー（200mℓ）に移し，標準バナジウム溶液（1mgV/mℓ）0～7.0 mℓを段階的に加え，以下，試料と同様に操作し，得られた吸光度とバナジウム量との関係線を作成し検量線とする。

6. 解　説

1）本法はJISG1257−1975に基いて作成した。

2）タングステンを含まないほとんどの鋼種は塩酸と硝酸で十分分解するが，まれにはバナジウムの炭化物酸化物が分解せず残存し低値を示すことがある。そのため適用鋼種の広い

王水分解，過塩素酸白塩処理が用いられる。タングステンを含む試料は，タングステン酸の析出を抑えるため硫酸とりん酸による分解法が用いられる。

3）本法はモリブデンとの連けい定量に使用できる。ただし連けい定量を行う場合は，試料はかり取り量が異ることがあるので，検量線の作成など注意を要する。

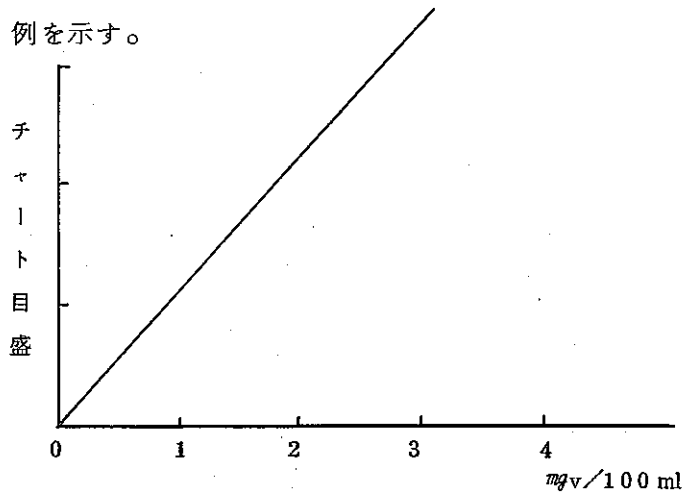
4）鉄の干渉はアルミニウムの添加によって弱めることができる。アルミニウム溶液1.2 mg／mlの濃度のもとでは各元素1 mlあたり，マンガン500 μg，ニッケル1000 μg，クロム1000 μg，コバルト500 μg，銅500 μg，モリブデン100 μg，チタン100 μg，タングステン400 μg，までは共存しても干渉しない。

5）亜酸化窒素とアセチレンの圧力や流量は測定に大きな影響を与える。還元性のフレームは吸光度が増加し感度が良い。しかし，アセチレンの流量が多くなるとノイズの増加，鉄の干渉などが現れるので流量の設定には注意する。

6）測定条件の1例を示す。

装　　置	ジャーレルアッシュAA1型
波　　長	318.4 nm
ランプ電流	18 mA
スリット幅	0.1 mm
アセチレン	4.8 l／min
亜酸化窒素	5.4 l／min

7）検量線の1例を示す。



14−4. N−BPHA抽出吸光光度法（住金）

1. 要　　旨

試料を過塩素酸で分解し，白煙処理を行ったのち，過マンガン酸カリウムを加えてバナジウムを酸化する。塩酸を加えて加剰の過マンガン酸を還元し，これにN−ベンゾイルフェニルヒドロキシルアミンクロロホルムを加え，バナジウム錯体を抽出し，その吸光度を測定する。

2. 適用範囲

本法は，鋼中のバナジウム含有率0.5％以下の試料に適用する。

3. 試薬及び装置

1）塩　酸

2）塩　酸（2＋1）

3）硝　酸

4）過塩素酸

5）過酸化水素水（30％）

6）過マンガン酸カリウム溶液（0.01N）

7）銅溶液

金属銅1gを硝酸で分解し，過塩素酸20mlを加えて白煙を充分に発生させ，冷却後水で100mlにうすめる。

8）N−ベンゾイルフェニルヒドロキシルアミンクロロホルム溶液

N−ベンゾイルフェニルヒドロキシルアミン0.2gをクロロホルム300mlに溶解し，かっ色びんに保存する。（以下N−BPNA−クロロホルム溶液と略す）

この溶液は数ケ月間変色しない。

9）標準バナジウム溶液（0.01mgV/ml）

金属バナジウム（99.9％以上）0.1000gを王水15mlに溶解し，軽く乾固させたのち，塩酸30mlに溶解し水で1000mlにうすめ標準原液とする。原液の一定量を分取し，正確に10倍にうすめて標準溶液とする。

10）ビーカー（容量200ml）

11）分液漏斗（容量100ml）

12）振とう機

13）光度計

4. 分析操作

手順および操作	備　考
1. 試料はかり取り 1）試料をビーカー（容量200ml）にはかり取る。	1）試料はかり取り量 バナジウム含有率（％）／試料はかり取り量（g） 0.05未満／1.000 0.05以上0.08未満／1.000 0.1以上0.5未満／0.200

手順および操作	備　　考
	標準試料を同時に定量して，分析値をチェックする。 試薬のみの空試験値を並行して実施する。
2. 分　解	
2）過塩素酸（60%）15～20mlを加えて加熱分解する。	2）試料が過塩素酸で分解困難な場合は，王水15mlで溶解したのち過塩素酸15～20mlを加え白煙を発生させる。 タングステンを含む試料は次のように操作する。 過塩素酸を加えたのち，りん酸5mlを加える。 クロム10mg以上含む場合は，過塩素酸による濃厚な白煙を発生させ，塩化ナトリウムまたは，塩酸を用いてクロムを塩化クロミルとしてクロムを揮散させる。
3）さらに加熱を続け，濃厚な白煙が発生しビーカー内部が透明になってから2～3分間加熱する。	
3. 還　元	
4）放冷後，温水約30mlを加え，過酸化水素水（30%）を滴下してクロムなどを還元したのち，加熱して過剰の過酸化水素を分解する。	
4. ろ過洗浄	
5）ろ紙（5種A）を用いて，メスフラスコ（容量100ml）にろ過し，温水で4～5回洗浄したのち室温まで冷却し，水を加えて標線までうすめてよく振り混ぜる。	
5. 分　取	
6）10.0mlを分液漏斗（容量100ml）に分取する。	6）分取液中に，鉄20mg，ニッケル，コバルト100mg，クロム，モリブテン3＋10mg，アルミニウム，銅50mg，チタン30mg ジルコニウム5mg，ニオブ2mg，ひ素，すず，鉛，アンチモンおよびビスマス1mgまでの共存は支障とならない。
6. 呈　色	
7）銅溶液（10mgw/ml）1mlを加え，次	7）銅溶液を加えることにより，鉄，マンガ

手順および操作	備考
に過マンガン酸カリウム溶液（0.01N）1 mlを加えて振り混ぜ，約5分間放置する。	ンなどの共存元素の影響を防止することが出来，空試験値の減少に効果的である。
8）N−BPNA−クロロホルム溶液15 mlを正確に加えたのち，塩酸（2+1）を試料分取液量より2 ml加剰に加え，過剰の過マンガン酸を還元したのち約30秒間振り混ぜる。	
7. 測　定	
9）有機層を乾燥ろ紙（5種A）でろ過し吸収セルにとり波長530nm付近の吸光度を測定する。	9）ろ過したとき白濁する場合は，ろ紙2枚を使用してもよい。またろ紙の代りに脱脂綿を用いてもよい。
8. 計　算	
10）次の式からバナジウム含有率を算出する。 $\text{バナジウム}(\%) = \frac{A}{W \times B} \times 100$ ここにA：試料溶液のバナジウム含有量（g） B：試料溶液の分取比 W：試料はかりとり量（g）	

5. 検量線の作成

バナジウム含有率既知の標準試料を用いて，手順および操作1）以降に従って行い，吸光度とバナジウム含有量との関係線を求めて検量線とするか，または標準バナジウム溶液（10 μgV/ml）0～10.0 mlを段階的に分液漏斗（容量100 ml）にとり，水を加えて約10 mlとし，以下手順および操作(6)以降に従って行い吸光度とバナジウム含有量との関係線を求めて検量線とする。

6. 解　説

(1) 本法は，鉄及び鋼のJIS G 1221−1969を参考として作成したものである。

(2) N−ベンゾイル−フェニルヒドロキシルアミン（$C_{13}H_{11}O_2N$）は，無色鉢状の結晶で，

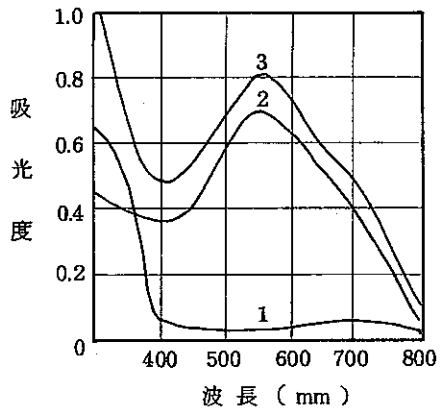
m. p. 120～122℃，水には溶けにくいが，アルコール，ベンゼンなどの有機溶媒にはよく溶ける。2～10N強酸性溶液中でバナジウムと特異的に赤紫色の沈殿を作るが，この沈殿はアルコール，ベンゼン，クロロホルム，酢酸などにはよく溶ける。

(3) 呈色時の塩酸濃度は，5～9Nで一定の吸光度が得られる。使用する塩酸はロットが変るごとに検定し，変化がある場合は新たに検量線を作成し直す必要がある。塩酸添加後の濃度は約4Nとなる。また塩酸を加えたあとの振り混ぜは，ジェーカーで行なうときは低値を示す場合があるので手で振る注意が必要である。

(4) 抽出時バナジウムを酸化するために過マンガン酸カリウム溶液の添加量が過剰になる場合は，生ずる二酸化マンガンにより高値を与えるので，JIS法においては0.3 W/V% 溶液を微紅色を呈してからさらに1滴を加えて約1分間放置して，バナジウムを完全に5価に酸化しているが，本法では0.01N溶液1 mlと規定して加え，約5分間放置して完全に酸化することにした。

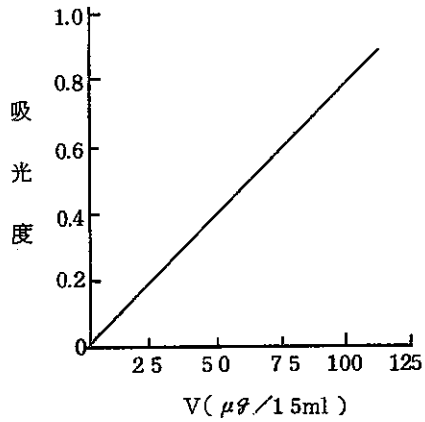
(5) バナジウムのN-BPHA錯体の呈色は速やかで，直ちに吸光度を測定してもよく，その後30分間（クロロホルムの揮散を防止すれば約4時間）は安定である。

(6) 本法における吸収曲線および検量線の一例を図1，2に示す。



1. 空試験
2. V^5+40 μg/5ml
3. V^5+40 μg/5ml +空試験

図1　錯体の吸収曲線



波長 532nm
吸収セル 10mm

図2　検量線の一例

15. ニ　オ　ブ　(Nb)

15−1. イオン交換分離ーキシレールオレンジ吸光々度法（動燃）

1. 要　旨

試料を塩酸，硝酸及びフッ酸で分解したのち，フッ酸ー塩酸溶液としたのち，陰イオン交換樹脂を通してニオブを吸着させる。次にフッ酸ー塩酸溶液で洗浄後，0.1％フッ酸ー60％塩酸溶液を流してニオブを溶離する。溶離液を濃縮したのち硫酸溶液とし，キシレノールオレンジ溶液を加え，ニオブ錯体を生成させたのち，その吸光度を測定してニオブを定量する。

2. 適用範囲

本法はステンレス鋼中のニオブ0.001〜0.4％の試料に適用する。

3. 試薬および装置

1）塩　酸（2＋1）

2）硝　酸

3）フッ化水素酸

4）過塩素酸

5）硫　酸（1＋1）

6）アンモニア水（1＋2）

7）硫酸アンモニウム

8）洗浄液（20％フッ酸ー25％塩酸溶液）

塩酸250 mℓを水300 mℓに加え，次にフッ酸200 mℓを加え水で1 ℓとする。

9）溶離液（0.1％フッ酸ー60％塩酸溶液）

塩酸600 mℓを水300 mℓに加え，次にフッ酸10 mℓを加え水で1 ℓとする。

10）陰イオン交換樹脂柱

ポリエチレン製カラム（内径10 mm，長さ150 mm）に陰イオン交換樹脂（Dowex−1×4，50〜100メッシュ）を10 mℓ加える。使用にさきだち調整しておく。

11）酒石酸溶液（5％）

12）Lーアスコルビン酸溶液（1％）

13）EDTA溶液（0.5％）

14）Pーニトロフェノール溶液（1％）

Pーニトロフェノール1 gをエチルアルコール100 mℓに溶解する。

15）キシレノールオレンジ溶液（0.1％）

キシレノールオレンジ1.00 gを適量の水に溶解し，水で正確に1 ℓにうすめる。

16）ニオブ標準溶液

五酸化ニオブ（Nb_2O_5）0.1432 g を１００ mℓの三角フラスコにはかりとり，硫酸２ mℓおよび硫酸アンモニウム２ gを加えて加熱し，白煙処理して分解し，冷却後，酒石酸溶液（２０％）５０ mℓを加えて振り混ぜ，酒石酸溶液（0.8％）で正確に１ ℓにうすめる。この溶液１ mℓは 0.１０ mg Nbに相当する。

4. 操　作

手順および操作	備　考
1. 試料はかり取り 1）試料をテフロンビーカー（容量１００ mℓ）に正確にはかり取る。	1）試料はかり取り量 ニオブ含有率（％）／試料はかり取り量（g） 0.001以上～0.03／1.0 g 0.03～0.1／0.5 0.1～0.4／0.1
2. 分解，濃縮 2）塩酸（２＋１）１０ mℓ，硝酸２ mℓおよびフッ酸１ mℓを加え砂浴上で加熱分解したのち引き続き加熱し，乾固直前まで濃縮する。	2）完全に乾固すると溶解が困難になる。
3. イオン交換分離 3）５％フッ酸－５％塩酸溶液２０ mℓを加え約２～３分間加温して溶解する。つぎにあらかじめ調整してある陰イオン交換樹脂柱に通す。さらに５％－フッ酸－５％塩酸溶液５０ mℓをもちいてビーカーを洗いながら樹脂柱に通す。	3）イオン交換の通過流速は約２ mℓ/min に調整しておく。
4）つぎに２０％－フッ酸－２５％－塩酸溶液を３０ mℓずつ４回に分けて樹脂を通し，洗浄する。流出液はすてる。	4）洗浄操作で鉄，ニッケル，クロム等が分離される。
5）テフロンビーカー（容量２５０ mℓ）を樹脂柱下に受け，溶離液１２０ mℓを流してニオブを溶離する。	5）テフロンビーカーでの濃縮は２５０℃以下で行う。フッ酸が残っていると呈色時に影響を与える。

手順および操作	備　　考
4. 加熱濃縮，フッ酸の除去 6）溶離液に過塩素酸２㎖，硫酸（１＋１）４㎖，硫酸アンモニウム１gを加え砂浴上で加熱し，硫酸白煙を３分間発生させフッ酸を完全に追い出す。 5. 調　整 7）冷却後，水１０㎖をビーカーに加えてよく振り混ぜた後，メスフラスコ（１００㎖）に移し入れ，酒石酸溶液（５％）3.5㎖，ＥＤＴＡ溶液（0.5％）3.0㎖およびＰ－ニトロフェノール溶液（１％）１～２滴を加えた後，水を加えて，液量を約２０㎖とする。 8）アンモニア水（１＋２）を注意して滴加して溶液がわずかに黄色を呈するまで滴加する。過剰に添加した場合は硫酸（1＋10）をもちいて調整する。 6. 呈　色 9）冷却後，酒石酸溶液（５％）４㎖，Ｌ－アスコルビン酸溶液（１％）５㎖加えた後，キシレノールオレンジ溶液（0.1％）5.0㎖を正確に加え，水を加えて１００㎖とした後，沸騰水浴中で１０分間加熱する。 7. 測　定 10）流水中で１０分間冷却した後，この溶液の一部を２０㎜セルにとり空試験液を対照として波長５２０nmにおける吸光度を測定する。	

手順および操作	備　　考
8. 計　　算 11）あらかじめ作成した検量線からニオブ含有量を算出する。 ニオブ(%) $= \frac{A}{W} \times 100$ A：試料溶液中のニオブの含有量(g) W：試料採取量(g)	

5. 検量線の作成

ニオブ標準溶液よりNb～0，20，50，100，200μgをテフロンビーカーにとり乾固直前まで濃縮し，以下操作手順2）～8）に従いニオブ量と吸光度との関係線を作成して検量線とする。

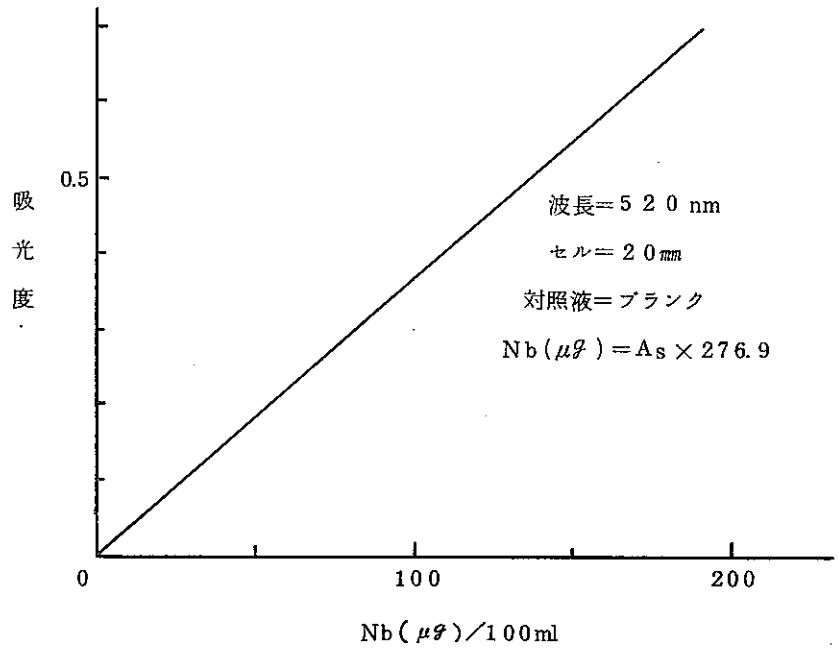
6. 解　　説

1）本法はジルコニウム合金中の微量ニオブの定量<技術レポート>N841−74−45にもとづき作成した。

2）吸光々度法で硫酸（1＋1）6mℓ，塩酸（1＋1）4mℓまでは影響を無視できるがフッ酸が存在すると妨害を与える。

3）検量線の一例を示す。

（吉川）



15－2. フイチン分離ースルホクロロフェノールS抽出吸光光度法（住金）

1. 要　旨

試料を王水で分解し，過塩素酸白煙を発生させる。亜硫酸水素ナトリウムを加えてクロム鉄などを還元したのち，フイチンを加えてニオブを分離する。沈殿を硝酸，過塩素酸，硫酸を加えて分解し，酒石酸，塩酸を加えて一定量を分取し，還元剤，スルホクロロフェノールSなどを加え加温しニオブ錯体を生成させたのち，錯体をイソアミルアルコールで抽出しその吸光度を測定する。

2. 適用範囲

本法は，鋼中のニオブ含有率0.003以上1.20％未満の試料に適用する。

3. 試薬及び装置

1）塩酸（1＋1，1＋2，1＋10）

2）硝　酸

3）過塩素酸

4）王　水

5）硫酸（1＋1）

6）りん酸（1＋1）

7）亜硫酸水素ナトリウム

8）ふっ化水素アンモニウム

9）チオグリコール酸（10V／V％）

10）酒石酸溶液（20W／V％）

11）フイチン溶液

フイチン酸カルシウム5gを水300mℓ及び過塩素酸10mℓに加熱溶解し，不溶解残さがあればろ過したのち水を加えて500mℓとする。

12）エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム溶液（1W／V％）

以下EDTA溶液と略す。

13）スルホクロロフェノールS溶液（0.05W／V％）

14）ジフェニルグアジニン溶液（1W／V％）

ジフェニルグアジニン5gを塩酸（1＋10）100mℓに溶かし，塩酸（1＋10）で500mℓにうすめる

15）標準ニオブ溶液（100μgNb／mℓ）

金属ニオブ（純度99.7％以上）0.1000gを白金ざら（容量100mℓ）にはかりとり，硫酸アンモニウム1.5g及びふっ化水素酸（46％）10mℓを加え，硝酸数滴を滴下して溶解したのち，硫酸（1＋1）5mℓを加えて静かに加熱蒸発し硫酸白煙を発生させる。冷

却後酒石酸溶液（20W／V％）10 mℓを加えて振り混ぜ，室温まで冷却しメスフラスコ（容量1000mℓ）に移し入れ，酒石酸溶液（0.8W／V％）で標線までうすめてよく振り混ぜて標準ニオブ溶液とする。

16）ビーカー（容量400mℓ）

17）メスピペット（容量5mℓ，10mℓ）

18）ピペット（容量5mℓ，20mℓ）

19）メスフラスコ（容量50mℓ，100mℓ）

20）分液漏斗（容量100mℓ）

21）振とう機

22）水　浴

23）光度計

4. 操　作

手順および操作	備　考
1. 試料はかり取り 1）試料をビーカー（容量400mℓ）にはかり取る。	1）試料はかり取り量 ニオブ含有率（％）／試料はかり取り量（g） 0.003以上0.10未満：0.500 0.10以上0.30未満：0.200＋純鉄0.3 0.3以上0.60未満：0.100＋純鉄0.4 0.6以上1.20未満：0.050＋純鉄0.45 標準試料を同時に定量して分析値をチェックする。 空試験を並行して行ない結果を補正する。
2. 分　解 2）王水15mℓ及びふっ化水素アンモニウム0.3～0.5 g加え，加熱分解する。	2）けい酸によるニオブの吸着を除去するたけい酸をふっ化水素アンモニウムで除去する。時計ざらは取り除いた状態で操作する。
3）過塩素酸15mℓを加えて，加熱して白煙を発生させ，わずかに乾固させ，放冷後塩酸（1＋1）10mℓを加え塩類溶解し，再び白煙を発生させ殆んど乾固近くまで加熱する。放冷後塩酸（1＋1）	3）ふっ化物は出来るだけ揮散させた方が，フイチンによる沈殿生成は起り易い。

手順および操作	備考
１０mℓを加え塩類を溶解する。	
3. 還　元	
4）水約２００mℓを加えたのち，亜硫酸水素ナトリウム３gを加えて静かに加熱し１０分間煮沸する。	4）モリブデン１％以上含む場合は，塩酸１０mℓを加えたのち，水約２００mℓを加える。
4. 沈殿生成	
5）フイチン溶液（１W／V％）５mℓを加えて静かに約１０分間煮沸する。	5）煮沸させるときの温度はできるだけ低い方が，沈殿の生成が起り易い。
5. ろ過洗浄	
6）約5分間放置したのち，少量のろ紙パルプを加えたろ紙（５種Ｂ）を用いてろ過し温水で数回洗浄する。	
6. 沈殿溶解	
7）沈殿はろ紙と共に元のビーカーに移し入れ，硝酸３０mℓ，過塩素酸４mℓ，硫酸（１＋１）６mℓ及びりん酸（１＋１）４mℓを加え，静かに加熱分解し，硫酸白煙を発生させたのち，熱源より降し放冷する。	7）硫酸（１＋１）およびりん酸（１＋１）は出来るだけ正確に加える必要がある。
7. 希　釈	
8）酒石酸溶液（２０W／V％）２５mℓを加え，直ちに塩酸（１＋１）２５mℓを加えて塩類を溶解したのち，メスフラスコ（容量１００mℓ）に移し入れ，水で標線までうすめてよく振り混ぜる。	8）酒石酸溶液の古いものでは，低値を示すことがあるので注意する必要がある。
8. 分　取	
9）5.0mℓをメスフラスコ（容量５０mℓ）に分取する。	
9. 呈　色	
10）塩酸（１＋２）３０mℓ，チオグリコール酸（１０V／V％）1.5mℓを順次加えて振	

手順および操作	備　　考
り混ぜ，5分間放置する。	
11）ＥＤＴＡ溶液（1W／V％）5 mℓ，スルホクロロフェノールＳ溶液（0.05W／V％）4 mℓを正確に加え，水で標線までうすめてよく振り混ぜる。	11）スルホクロロフェノールＳはロットにより，試薬純度が変るので特に注意する必要がある。
12）６０℃に保った水浴中で5分間加温したのち，室温にまで冷却する。	12）呈色時の温度を７０℃以上にするとニオブの呈色は低下する。
10. 抽　出	
13）分液漏斗（容量１００mℓ）に呈色液を移し，イソアミルアルコール２０mℓ，ジフェニルグアニジン溶液（1W／V％）1 mℓを正確に加えて1分間振り混ぜる。	13）ニオブ錯体の完全抽出を確保するために，ジフェニルグアニジン溶液を加えるが特に通常操作においては不要である。
14）しばらく放置して，分液漏斗内の溶液を2層に分離させたのち，下層液を抜き取って先のメスフラスコ（容量５０mℓ）を洗いこれを元の分液漏斗に再び戻す。1分間振り混ぜて静置したのち下層を捨てる。	
11. 測　　定	
15）イソアミルアルコール層を乾燥ろ紙（５種Ａ）でろ過し，吸収セルに入れ，イソアミルアルコールを対照液として６６０nmの吸光度を測定する。	
12. 計　　算	
16）試料溶液の吸光度から，空試験の吸光度を差し引いた吸光度からニオブ含有量を求め，次式からニオブで含有率を算出する。	
$\text{ニオブ}\% = \frac{A}{W \times R} \times 100$	
こゝにＡ：試料溶液のニオブ含有量（g）	

手順および操作	備　　考
R：試料溶液の分取比 W：試料はかり取り量（g）	

5. 検量線の作成

純鉄0.5000gを数個のビーカー（容量400ml）にはかり取り，標準ニオブ溶液（100μgNb／ml）0～6.0mlを段階的に加え，手順および操作2～11に従って行ないニオブ量と吸光度の関係線を作成して検量線とする。

6. 解　　説

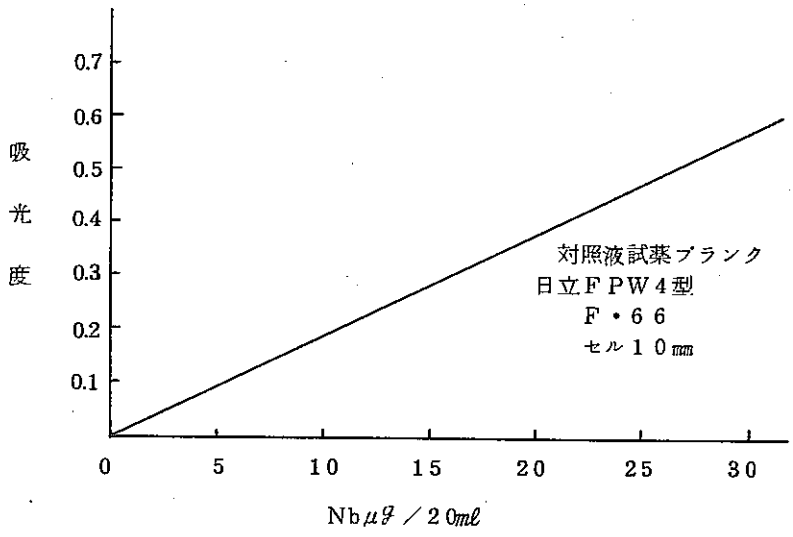
(1) 本法は，耐熱合金のような鋼種にも適用するためと，定量範囲拡大を計るために作成したものである。

(2) 標準溶液調製の際硫酸アンモニウム1gの添加量では，希釈時に白濁を生ずることがあるので1.5gを用いることにした。また，硫酸アンモニウムが存在しなくても，過酸化水素水（30％）数滴を添加することにより，ニオブの加水分解を防止することは可能であるが，後者は特に実験を行なっていないので本文には記載しないことにした。

(3) フイチン分離を行なったあとの残さ分解に，硫酸（1＋1）6ml，りん酸（1＋1）4mlの添加量は，白煙処理，塩類溶解などの操作が行ない易いのでこの量を用いることにしたが，添加量の増加と共に，吸光度が低下するので正確に加える必要がある。

(4) 呈色時の酒石酸量及び塩酸量については，酒石酸溶液（20W／V％）20～25ml，塩酸（1＋2）25～30mlの添加量が安定した吸光度を示すので，酒石酸溶液（20W／V％）25ml，塩酸（1＋2）30mlを用いることにした。

(5) 還元剤としてチオグリコール酸（10％）を用いることにより，硝酸，鉄，モリブデンなどある程度マスキングすることができるが，日常の作業分析においては，臭気，購入後の品質保持，開封後の還元力の低下など日常の取扱いは，Lアスコルビン酸の方が優れているが，鉄量が0μg のときは，吸光度にバラツキが生じ，抽出時に水層が微紅色を生じ分離が不完全のようであるのでチオグリコール酸を用いることにした。



検量線の一例

15−3. フィチン分離ースルホクロロフエノールS抽出吸光光度法（神鋼）

1. 要　旨

試料を混酸で分解し，過塩素酸白煙を発生させる。亜硫酸水素ナトリウムを加えて，クロム，鉄などを還元した後，フィチンを加えてニオブを分離する。沈殿を硝酸，過塩素酸，硫酸で分解し，酒石酸，塩酸を加えて一定量を分取し，アスコルビン酸，EDTA及びスルホクロロフェノールSを加え，加熱してニオブースルホクロロフェノールS錯塩を生成させる。この錯塩をnーブチルアルコールで抽出し吸光度を測定する。

2. 適用範囲

本法はニオブ含有率0.5％未満のステンレス鋼の試料に適用する。

3. 試　薬

1）塩酸及び塩酸（1＋1）

2）硝　酸

3）過塩素酸

4）混酸（塩酸1，硝酸1，水1）

5）硫酸（1＋1）

6）りん酸（1＋1）

7）亜硫酸水素ナトリウム

8）ふっ化水素アンモニウム

9）酒石酸溶液（20W／V％）

10）フィチン溶液（1W／V％）：フィチン酸カルシウム5gを水300mℓ及び過塩素酸10mℓに加熱溶解し，不溶解残さがあればろ過した後，水を加えて500mℓとする。

11）アスコルビン酸溶液（１％）：この溶液は使用のつど調製する。

12）エチレンジアミン四酢酸ニナトリウム（ＥＤＴＡ）溶液：エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム（２水塩）１ｇを水に溶解して１００mℓとする。

13）スルホクロロフェノールＳ溶液（0.05W／V％）スルホクロロフェノールＳ0.05ｇを水で溶解して１００mℓとする。この溶液は褐色びんに保存し，使用のつどろ過する。

14）ｎ－ブチルアルコール

15）標準ニオブ溶液（１００μｇNb／mℓ）：金属ニオブ（99.7％以上）0.１００ｇをはかり取って白金皿に入れふっ化水素酸１０mℓを加え，これに硝酸数滴を加えて分解し，硫酸（１＋１）５mℓを加えて加熱し，硫酸白煙を発生させる。水冷後，水で冷却しながら酒石酸溶液（２０％）２０mℓを加えて振り混ぜ，さらに流水中で冷却する。これを酒石酸溶液（0.8％）で１０００mℓにうすめる。

4. 操　作

手順および操作	備　考
1. 試料はかり取り	
1）試料をビーカー（５００mℓ）にはかり取る。	1）試料はかり取り量

ニオブ含有率（％）	はかり取り量（ｇ）
0.1未満	0.500
0.1以上0.25未満	0.200＋純鉄0.300
0.25以上0.5未満	0.100＋純鉄0.400

全操作を通して空試験を行い結果を補正する。標準試料を同時に分析し結果をチェックする。

2. 分　解	
2）混酸１５mℓ及びふっ化水素アンモニウム0.3～0.5ｇを加え加熱分解する。	2）けい酸を揮散させる。
3）過塩素酸１５mℓを加えて引き続き加熱して白煙を２～３分間発生させ熱源よりおろして放冷する。水でビーカー壁を洗い落し，再び白煙を発生させる。	3）ふっ化物が残っているとフィチンによる沈殿が生成しにくくなる。
3. 還　元	
4）塩酸１０mℓを加えた後，水約２００mℓ	

手順および操作	備　　考
を加え塩類を溶解した後，亜硫酸水素ナトリウム３gを加えて静かに加熱し，約１０分間煮沸する。	
4. フィチン分離	
5）フィチン溶液（１W／V％）５mlを加えて静かに約１０分間煮沸する。	
6）約５分間静置した後，少量のろ紙パルプを添加したろ紙（５種Ｂ）を用いてろ過し，温水で数回洗浄する。	
5. 沈殿溶解	
7）沈殿はろ紙と共に元のビーカーに移し入れ，硝酸３０ml，過塩素酸４ml，硫酸（１＋１）6.0ml，及びりん酸（1＋1）4.0mlを加え，静かに加熱分解し，引続き加熱して硫酸白煙を発生させた後，熱板よりおろし放冷する。	7）硫酸，及びりん酸は正確に加える。
6. 希　　釈	
8）酒石酸溶液（２０W／V％）２５mlを加え，直ちに塩酸（１＋１）２５mlを加えて塩類を溶解し，室温まで冷却した後メスフラスコ（１００ml）に移し入れ，水で標線までうすめてよく振り混ぜる。	
7. 呈　　色	
9）この溶液から5.0mlを分取し，５０mlメスフラスコに入れる。これに塩酸（１＋１）１５ml及びアスコルビン酸溶液（１％）５mlを加えて振りまぜ３分間放置する。ＥＤＴＡ溶液５mlを加えて振り混ぜた後，スルホクロロフェノールＳ溶液3.0mlを加え水で標線までうすめる。	9）スルホクロロフェノールＳは試薬による変動があるのでロットごとに最適添加量をきめる必要がある。
10）これをあらかじめ６０～６５℃とした水	10）呈色時の温度を，７０℃以上にすると

手順および操作	備考
浴中で5分間加温してニオブを完全に呈色させた後，流水中で室温まで冷却する。	ニオブの呈色は低下する。
8. 抽出	
11) この溶液を分液漏斗100mlに移し，メスフラスコ内を水5mlで洗浄して主溶液に合せる。n-ブチルアルコール20.0mlを加え30秒間振とうする。	11) n-ブチルアルコールの代りにイソアミルアルコールを使用してもよい。
12) 静置して二相が分離した後，水相を捨てる。	
9. 測定	
13) 有機相の一部を脱脂綿でろ過して，光度計のセルに取り，n-ブチルアルコールを対照液として，波長660nm 付近の吸光度を測定する。	
10. 計算	
14) 検量線よりニオブ量を求め，次式によってニオブ含有率を測定する。 $\text{ニオブ}(\%) = \frac{A}{W \times B} \times 100$ A：ニオブ検出量(g) B：分取比 W：試料はかり取り量(g)	

5. 検量線の作成

純鉄0.5gを数個はかり取りビーカー(500ml)に移し入れ，標準ニオブ溶液(100μg Nb/ml)0～6.0mlを段階的に加え以下4操作2.2)以降の操作を行ってニオブ量と吸光度との関係線を作成し検量線とする。

6. 解説

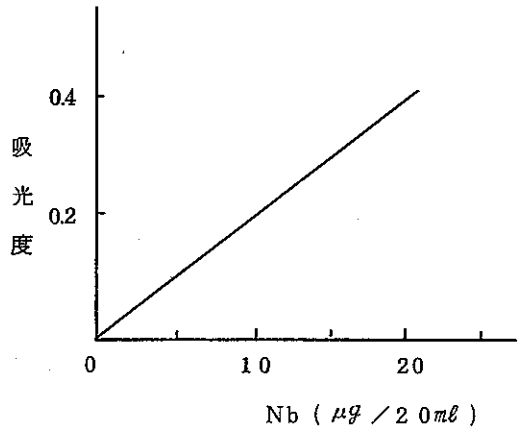
1) 本法は鉄共研化学分析分科会提出資料CA-1059(日本治金)，学振19委-8753の改良(住友金属工業鋼管製造所)，及びステンレス鋼中の分析方法(住金：三社分析技術研究会提出資料)に基いて作成した。

2） フィチンの沈殿を溶解する際に加える硫酸，りん酸の量はそれらの増加と共に吸光度が低下するので正確に加える。

3） 還元剤としてアスコルビン酸を用いる場合は，鉄が共存しない場合，吸光度にバラツキを生ずるので試料ははかり取り量に応じて純鉄を増加することにした。

4） チタン１％，ジルコニウム１％，バナジウム１０％，タングステン0.3％，モリブデン５％，までは妨害しない。その他の元素については通常のステンレス鋼に含まれる程度の量であれば妨害しない。

5） 検量線の一例を示す。



16. ひ　　素　(As)

16－1. よう化ひ素抽出モリブデン青吸光光度法（動燃，住金）

1. 要　旨

試料を硝酸及び過塩素酸で分解し，白煙処理を行った後，塩酸の一定量を加えて溶解し酸度を調節する。三塩化チタンを加えて鉄などを還元し，よう化ナトリウム及びベンゼンを加えてひ素を抽出したのち抽出層を水に逆抽出する。これに硫酸，過マンガン酸カリウム，モリブデン酸アンモニウム及び硫酸ヒドラジンを加え，水浴中で加温して呈色させ，その吸光度を測定する。

2. 適用範囲

本法は，鋼中のひ素含有率 0.1 % 未満の試料に適用する。

3. 試薬及び装置

1）塩酸（８Ｎ），塩酸 670 mℓを水で１０００ mℓにうすめる。

2）硝　酸

3）過塩素酸（６０％）

4）硫酸（１＋７）

5）三塩化チタン溶液（２０W／V％）

市販品を用いるが，品質に注意する必要がある。

6）よう化ナトリウム溶液（７５W／V％）

よう化ナトリウム７５ｇを水に溶解し１００ mℓとする。

7）過マンガン酸カリウム溶液（0.5W／V％）

8）モリブデン酸アンモニウム溶液（１W／V％）

9）硫酸ヒドラジン溶液（１W／V％）

10）洗浄液

塩酸（８Ｎ）１０容とよう化ナトリウム溶液（５Ｍ）１容の割合で混合する。

12）標準ひ素溶液（１０μｇAs／mℓ）

三酸化ひ素（容量分析用標準試薬）0.6601ｇを水酸化ナトリウム溶液（５W／V％）15 mℓに溶解し，水５０ mℓを加えてうすめたのち，硫酸（１＋５）８ mℓを加えて酸性とし，加熱してしばらく煮沸させ，冷却して１００ mℓに水でうすめて標準原液とする。標準原液を水で正確に５０倍にうすめて標準溶液とする。

13）ビーカー（容量２００ mℓ）

14）メスフラスコ（容量１００ mℓ）

15）分液漏斗

16）振とう機

17）水　浴

18）光度計

4. 操　作

手順および操作	備　考
1. 試料はかり取り 1）試料をビーカー（容量２００㎖）にはかり取る。	1. 試料はかり取り量 ひ素含有率（％）／試料はかり取り量（g） 0.０４未満／0.５００ 0.05以上1.0未満／0.２００ 標準試料を同時に行ない定量値をチェックする。試薬のみの空試験を行ない結果を補正する。
2. 分　解 2）硝酸（１＋１）１０㎖を加えて加熱分解したのち，過塩素酸８㎖を加え，引続き加熱して濃厚な白煙を２～３分間発生させた後放冷する。	2）硝酸（１＋１）で分解困難な試料は，王水１０㎖を用いて分解したのち，過塩素酸８㎖を加え白煙処理を行う。 試料0.２００はかりとりの場合は過塩素酸５㎖を用いる。
3. 酸度調節 3）塩酸（８Ｎ）４５㎖を用いて分液漏斗（容量１００㎖）に移し入れ，流水で冷却する。	
4. 還　元 4）三塩化チタン溶液（２０W／V％）を加え，チタンの赤紫色の着色が約１分間持続するまで加え更に１～２㎖過剰に加える。	4）合金鋼などでは，クロムの還元するまで三塩化チタン溶液を加えることになるので相当量必要である。
5. 抽　出 5）よう化ナトリウム溶液（７５W／V％）５㎖を加えて振り混ぜ，ベンゼン２０㎖を加えて１分間振とうして静置する。	5）抽出時のよう化ナトリウム濃度0.５M，塩酸濃度６～８Ｎで安定なひ素抽出率を示す。

手順および操作	備考
6）下層を捨て，ベンゼン層を洗浄液約１０mℓで１回洗浄し，洗液は捨てる。	
6. 逆抽出	
7）ベンゼン層に水約３０mℓを加え，約３０秒間振とうして静置し，水層をメスフラスコ（容量１００mℓ）に移し入れ，硫酸（１＋７）１０mℓを加える。	7）水を２０mℓと１０mℓの２回に分けて，逆抽出してもよい。
7. 酸　化	
8）過マンガン酸カリウム溶液（0.5 W／V％）２mℓを加えて振り混ぜ，１分間放置してひ素を酸化する。	
8. 呈　色	
9）モリブデン酸アンモニウム溶液（1W／V％）１０mℓを加え振り混ぜ，硫酸ヒドラジン溶液（1W／V％）５mℓを加え水で標線までうすめてよく振り混ぜる。	
10）沸とう水浴中で３分間加熱したのち，流水中で室温にまで冷却する。	10）水浴中による加熱は３～５分間で安定した吸光度を示す。
9. 測　定	
11）溶液の一部を吸収セルにとり，波長８５０nm付近における吸光度を測定する。	
10. 計　算	
12）あらかじめ作成してある検量線を用いてひ素含有量を求め，次の式からひ素含有率を算出する。 ひ素含有率（％）$= \frac{A}{W} \times 100$ こゝにA：試料溶液のひ素含有量（γ） W：試料はかりとり量（γ）	

5. 検量線の作成

ひ素含有率既知の標準試料を用いて，手順および操作に従って吸光度と含有率との関係線を作成するかまたは，純鉄（ひ素含有率0.0001%以下のもの）0.5gをビーカー（容量200ml）に6ケはかりとり，標準ひ素溶液（10μgAs/ml）0～20.0mlを段階的に加え，手順および操作1以降に従って操作を行い，吸光度とひ素含有量との関係線を作成して検量線とする。

6. 解　説

1）本法は，JISG1225～1969 よう化ひ素抽出モリブデン青吸光光度法を参考にして作成したものである。

2）過塩素酸白煙発生処理後の残存する過塩素酸量のひ素抽出への影響については，1mlでも影響する。10mlでも影響しないなどいろいろの検討結果でいわれているが，特にその影響は誤差範囲内程度で許容されるものであるので本法では，試料はかりとり量0.5gの場合8mlを用いることにした。

3）三塩化チタン添加の必要性については，添加しなくてもひ素はほぼ完全に抽出される，これに対し添加しない場合は，遊離よう素による着色したベンゼン層との分離が見にくくなる。水層へ逆抽出後の二層の分離に長時間（約15分）の静置が必要，またわずかに高値を与える，よう素が遊離し分液操作が困難となるなどの報告がある。

4）ひ素抽出時の塩酸及びよう化ナトリウム溶液の濃度は，よう化物濃度が高くなる程酸濃度は低くてもよいが，塩酸6N以上，よう化ナトリウム溶液0.5M以上で抽出率は最高となるが，あまり酸濃度が高いと塩類の析出も多くなる。

5）ひ素抽出後のベンゼン層の洗浄及び水層への逆抽出は，1回約10mlを使用することで充分であるが，安全を見込んで30mlを用いた。

6）塩酸溶液よりよう化物としてベンゼンで抽出される元素は，鉄鋼中では極めて少ないが試料0.5gとして，銅10mg，クロム100mg，バナジウム10mg，マンガン10mg，りん5mg，亜鉛，鉛はそれぞれ2.5mg，ビスマス1mgまでの共存はいずれも影響はない。また試料分解時のけい素，黒鉛などの残さ共存のまま操作しても影響は認められない。

7）図1に検量線の一例を示す。

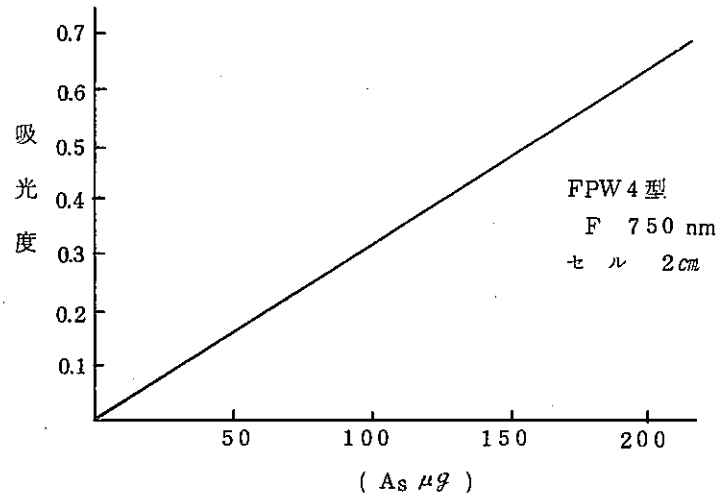


図1　検量線の一例

16－2. よう化ひ素抽出モリブデン青吸光光度法（神鋼）

1. 要　旨

試料を王水及び過塩素酸で分解し，白煙処理をして放冷する。塩酸の一定量で分液漏斗に移し，三塩化チタンで鉄を還元する。よう化ナトリウム及びベンゼンを加えてよう化ひ素を抽出し，ベンゼン層からひ素を水で逆抽出し，過マンガン酸カリウム，モリブデン酸アンモニウム及び硫酸ヒドラジンを加え，水浴中で加熱し，呈色したモリブデン青の吸光度を測定する。

2. 適用範囲

本法は鉄及び鋼（ステンレス鋼）中のひ素含有率0.1％未満の試料に適用する。

3. 試　薬

1）塩酸（2＋1）

2）王水（塩酸3，硝酸1）

3）過塩素酸（60％）

4）硫酸（1＋10）

5）三塩化チタン溶液（20W／V％）

6）よう化ナトリウム溶液（75W／V％）

7）過マンガン酸カリウム溶液（0.5W／V％）

8）モリブデン酸アンモニウム溶液（1W／V％）

9）硫酸ヒドラジン溶液（1W／V％）

10）ベンゼン

11）洗浄液：塩酸（１＋１）８０mℓによう化ナトリウム7.5ｇを溶解し，塩酸（１＋１）で１００mℓにうすめる。この溶液は使用の都度調製する。

12）標準ひ素溶液（１０μｇAs／mℓ）：三酸化ひ素（容量分析用標準試薬）0.660／ｇを水酸化ナトリウム溶液（５％）１５mℓに溶解し，水５０mℓを加えてうすめた後，硫酸（1＋5）８mℓを加えて酸性とし，加熱してしばらく煮沸させる。冷却後，これを水で１００mℓにうすめて原液とする。この原液を水で正確に５０倍にうすめて標準溶液とする。

13）純　鉄

4. 操　作

手順および操作	備　考
1. 試料はかり取り	
1）試料をビーカー（２００mℓ）にはかり取る。	1）試料はかり取り量 ひ素含有率（％）／ｇ ＜0.04／0.50 0.04～0.1／0.20 同時に全操作にわたって空試験を行い結果を補正する。標準試料を同時に分析し結果をチェックする。
2. 分　解	
2）王水１０mℓを加えて加熱分解し，過塩素酸５mℓを加え，加熱を続けて過塩素酸の白煙を発生させる。	2）反応が激しい場合は加熱の必要はない，二酸化けい素，黒鉛などの残分は共存のまま操作しても影響はない。
3. 抽　出	
3）放冷した後，塩酸（２＋１）４５mℓを用いて分液漏斗（１００mℓ）に移し入れ流水で冷却する。三塩化チタン溶液を滴加して鉄を還元し，溶液にチタンの赤紫色の着色が約１分間保持するまで加え，さらにその過剰１mℓを加え，水で５０mℓにうすめる。これによう化ナトリウム溶液５mℓを加えて振り混ぜ，ベンゼン２０mℓを加えて約１分間振とうし，静置した	3）三酸化チタン溶液は空気酸化をうけて濃度が低下し，鉄の還元に多量を用いるとベンゼン抽出時の塩酸濃度が低下してよう化ひ素の抽出が不完全となるので，古い三塩化チタン溶液は使用しないこと。

手順および操作	備考
後下層を捨てる。	
4. 洗浄，逆抽出	
4）ベンゼン層を洗浄液約１０mℓで１分間振とう洗浄し，洗液は捨てる。ベンゼン相に水２０mℓを加えて約３０秒間振とうし，水相は１００mℓのメスフラスコに移し入れる。この逆抽出操作をもう一度くり返す。	
5. 呈　色	
5）硫酸（1＋10）１０mℓ過マンガン酸カリウム溶液２mℓを加えてひ素を酸化し，モリブデン酸アンモニウム溶液７mℓを加えて振り混ぜ，硫酸ヒドラジン溶液１０mℓを加え，水で正しく標線までうすめる。これを沸とう水浴中に入れ３分間加熱し，モリブデン青を呈色させた後，流水を用いて常温まで冷却する。	5）呈色のための加熱時間は沸とう水浴中で３分間が最も安定な最高呈色が得られ，これより長く加熱すると冷却後の最高呈色を得るまでさらに放置を必要とする。
6. 測　定	
6）この溶液の一部を光度計のセルにとり波長８８０nm付近における吸光度を測定する。	6）フィルター光度計を用いる時は７５０nmのフィルターを用いるとよい。
7. 計　算	
7）検量線を用いてひ素含有率を算出する。 ひ素含有率（%）$= \frac{A}{W} \times 100$ ここに A：ひ素検出量（γ） W：試料はかりとり量（γ）	

5. 検量線の作成

純鉄0.500γに標準ひ素溶液（１０μγAs／mℓ）０～２０.０mℓを正しく段階的に加え，以下

手順及び操作の２，２）以降の操作を行って吸光度とひ素量との関係線を求めて検量線とする。

6. 解　　説

1）本法はＪＩＳG1225−1969に基いて作成した。

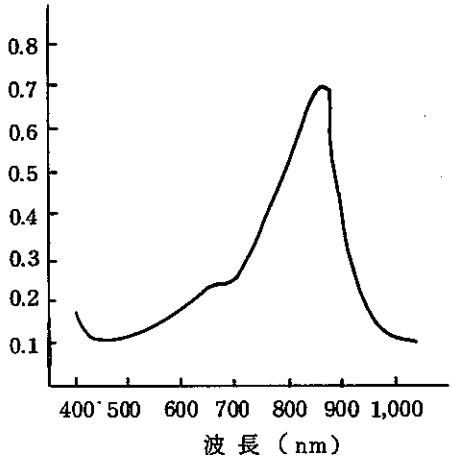
2）三塩化チタンの添加については添加しなくてもひ素はほぼ完全に抽出されるが，遊離よう素による着色でベンゼン相との分離が見にくくなる。

3）ひ素抽出時の塩酸およびよう化ナトリウム溶液の濃度は塩酸６Ｎ以上，よう化ナトリウム0.5Ｍ以上で抽出率が最高となる。１回の抽出でほとんど完全にベンゼンに抽出される。有機相に抽出されたひ素は水で逆抽出される。

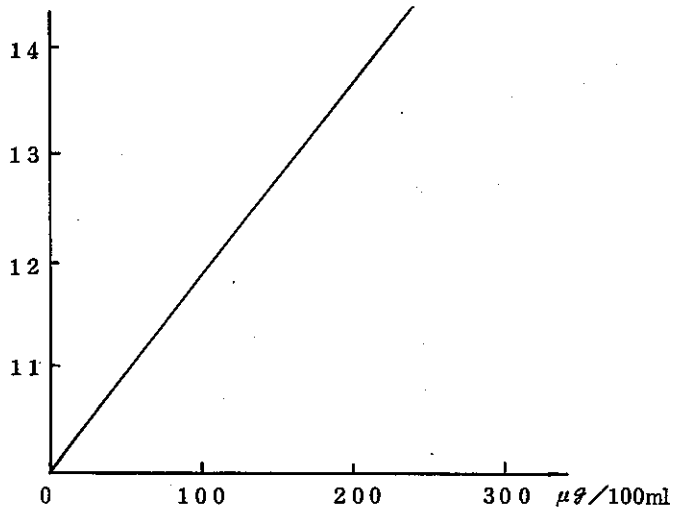
4）妨害元素については一般に鉄鋼中に含まれる元素で塩酸酸性溶液からよう化物としてベンゼンに抽出される成分はない。

5）本法は硫酸酸性でAs(V) がモリブデン酸塩と反応して生成するヘテロポリ酸を還元して生成するモリブデンブルーを比色する。モリブデンブルーは $(MoO_2 \cdot 4MoO_3)_2H_3AsO_4$ のような組成のものとみられ，その中のモリブデンは低原子価の状態で存在する。還元の条件はヘテロポリ酸中のモリブデンは還元されるが，過剰に存在する試薬のモリブデン酸塩は還元されないようにする。

6）吸収曲線及び検量線の一例を示す。



吸収曲線



検　量　線

17. アルミニウム（Aℓ）

17－1. 原子吸光分析方法（動燃，住金）

1. 要　旨

試料を塩酸及び硝酸で分解したのち，不溶解残さをろ過し，ろ液は主液として保存する。不溶解残さはふっ化水素酸処理によって二酸化けい素を揮散させたのち，ピロ硫酸ナトリウムで融解し，主液に合せ，一定量にうすめる。原子吸光光度計を用いてアルミニウムの吸光度を測定する。

2. 適用範囲

本法は鋼中のアルミニウム含有率0.0001％以上2％未満の試料に適用する。

3. 試薬及び装置

1）塩　酸

2）塩　酸（4＋3，1＋1，1＋4，2＋100）

3）硝　酸

4）硝　酸（1＋1）

5）ふっ化水素酸（46％）

6）王　水

7）硫　酸

8）過酸化水素水（30％）

9）ピロ硫酸ナトリウム

10）メチルイソブチルケトン（以下ＭＩＢＫと略す）

11）標準アルミニウム溶液（100㎎Aℓ／㎖，50㎎Aℓ／㎖）金属アルミニウム（99.9％以上）1.000ｇを白金さら（容量100㎖）にはかりとり，塩酸30㎖を加えて加熱分解し，冷却後，水で正しく1000㎖にうすめ，標準原液とする。この溶液を正しく10倍あるいは20倍にうすめて，標準アルミニウム溶液とする。

12）振とう機

13）原子吸光光度計

4. 操　作

手順および操作	備　考
1. 試料はかり取り	
1）試料をビーカー（容量200㎖）にはかり取る。	1）試料はかり取り量 アルミニウム含有率（%）／試料はかり取り量（g） 0.0001〜0.050／2.000 0.050〜0.20／1.000 0.20 〜0.50／0.500 0.50 〜1.0／0.200 標準試料を同時に定量してチエックする
2. 分　解	
2）塩酸（1＋1）を加えて，静かに分解したのち，硝酸3㎖を加えて鉄などを酸化し．しばらく加熱する。	2）塩酸（1＋1）添加量は，試料はかりとり量1g以下のとき20㎖，2gのとき30〜40㎖を用いる。
3）冷却後，少量の水でビーカー壁を洗浄する。	
3. ろ過，洗浄	
4）ろ紙（5種B）と少量のろ紙パルプを用いて，ビーカー（容量300㎖）にろ過し，ビーカー壁はゴム管付きガラス棒を用いて付着物をこすり落してろ紙上に洗い移す。	
5）温塩酸（2＋100）を用いて，ろ紙に塩化第二鉄の黄色が認められなくなるまで洗浄し，次に，温水で数回洗浄しろ液及び洗液を主液として保存する。	5）アルミニウム含有率が低い場合（Al：0.05%以下）は次のように操作する。 操作（5）の主液を約10㎖になるまで濃縮したのち，塩酸15㎖を加え，冷却後分液漏斗（容量100㎖）に塩酸（4+3）を用いて移し入れ，液量を約50㎖とする。 MIBK約80㎖を加えて，約30秒間激しく振り混ぜたのち，静置して，下層の水溶液を元のビーカー（容量300㎖）に移す。有機層に再び塩酸（4+3）約10㎖を加え，振り混ぜたのち，下層の水溶液を元のビーカーに合せ，これを主液として保存する。

手順および操作	備　　考
4. 残さ処理	
6）残さは，ろ紙と共に，白金るつぼに移し入れ，乾燥したのち，約８００℃で灰化する。	
7）硫酸（１＋１）で湿し，ふつ化水素酸（４６％）約５mℓを加え，静かに加熱して，二酸化けい素及び硫酸を揮散させる。	
5. 融　解	
8）ピロ硫酸ナトリウム1.5ｇを加えて，始めは徐々に加熱し，次第に温度を高めて，暗赤熱状になるまで加熱する。	
9）冷却後，白金るつぼに塩酸（１＋４）１０mℓを加え，白金のふたをして静かに加熱し融成物を溶解したのち，少量の水で先の主液に合わせる。	
6. 濃　縮	
10）静かに加熱して，約６０mℓまで濃縮する。	10）鉄除去操作を行なった場合は，約５mℓまで濃縮する。
7. 希　釈	
11）メスフラスコ（容量１００mℓ）に移し入れ，水で標線までうすめてよく振り混ぜる。	11）鉄除去操作を行なった場合は，メスフラスコ（容量１００mℓ）にろ紙（５種Ａ）を用いてろ過し，水で充分洗浄したのち，水で標線までうすめてよく振り混ぜる。
8. 測　定	
12）原子吸光光度計を用いて，この溶液を亜酸化窒素ーアセチレンフレーム中に噴霧して分析線３０９.２nmに於けるアルミニウムの吸光度を測定する。 並行して，検量線作成用標準溶液の吸光度を測定する。	12）測定条件は使用する装置に応じて，あらかじめ，最適の条件を設定しておく。

手順および操作	備　　考
9. 計　算 13）試料溶液の吸光度を検量線にそう入して，アルミニウム含有率を算出する $\text{アルミニウム}(\%)=\frac{A}{W}\times 100$ A：試料溶液中のアルミニウム含有量（g） W：試料はかりとり量（g）	

5. 検量線の作成

定量範囲に応じて試料はかりとり量と同量の純鉄をビーカー（容量200 mℓ）にはかりとり，標準アルミニウム溶液0～20.0 mℓを段階的に加え，以下，手順および操作2）～12）に従って吸光度を測定し，アルミニウム含有量と吸光度の関係線を作成して検量線とする。

6. 解　説

1）本法は，鉄鋼中のアルミニウムを原子吸光分析法により定量する方法で，迅速かつ良好な精度で定量でき，日常分析に充分適用できるので作成したものである。

2）原子吸光分析法におけるアルミニウムの感度は，余りよくないので，微量アルミニウム（0.005％以下）を定量する場合には，試料はかりとり量を2 gにし，ＭＩＢＫで除鉄したのち50 mℓに希釈して分析し，精度の向上を図ることにした。

3）鉄の影響は，100 mℓ中0.1 g以下の共存量であればその影響はないが，それ以上共存すると，鉄量の増加とともに増感干渉を示し，1 g以上の共存では逆に吸光度が低下する。従って，鉄量0.1 g以上共存するときには，検量線も同量の鉄量を共存させて作成する必要がある。

4）酸不溶性アルミニウムの融解（残さ処理）に用いるピロ硫酸ナトリウムは，アルミニウムに対し増感作用を示すので，添加量はできるだけ一定にする必要がある。

5）鉄以外の共存元素の影響として，チタンが増干作用を示すという報告もあるが，ピロ硫酸ナトリウム1.5 g使用する場合は，チタン20 mℓ／50 mℓ中共存しても特にその影響は認められない。

6）ランプ電流，スリット巾，ガス流量，感度調節などの測定条件は用いる装置により異なるので，用いる装置に応じて，あらかじめ最適測定条件を設定しておく必要がある。

7）原子吸光分析装置の最適測定条件の一例を表1に示す。

表　1　　最適測定条件の一例

項　　目	測　定　条　件	
	住　　金	動　　燃
装　　置	日立２０７型	PERKIN ELMER403型
測定波長（ nm ）	309.2	309.2
ランプ電流（ mA ）	16	30
スリット巾（目盛）	1	4
アセチレン流量（ℓ／min）	6.0	13.0（目盛62）
亜酸化窒素流量（ℓ／min）	7.0	7.8（40）
バーナー位置（目盛）	1	9.0
目盛拡大		conc, 1.5

8）原子吸光分析法は不確定要素の多いフレームを使用するために常に一定の吸光度を得ることはむづかしい。このため，測定時に使用する試料溶液と並行して，検量線を作成する必要がある。

9）検量線の一例を図１に示す。

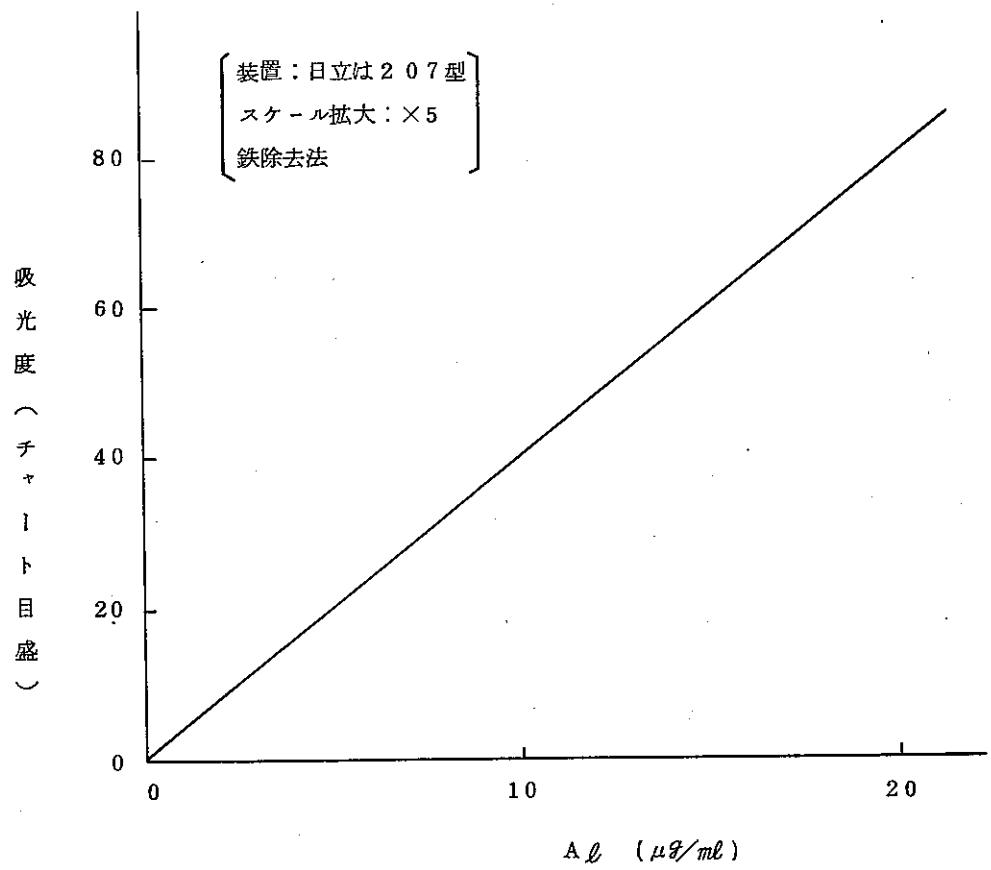


図１　検量線の一例

17－2. 原子吸光分析方法（神鋼）

1. 要　旨

試料を王水で分解し，残さはピロ硫酸カリウムで融解して，主液に合わせ，一定量にうすめ原子吸光光度計を用いて吸光度を測定する。

2. 適用範囲

本法はステンレス鋼中のアルミニウム含有率0.0001％以上0.1未満の試料に適用する。

3. 試薬及び装置

1）塩　酸（1＋1，2＋100）

2）王　水（塩酸3，硝酸1）

3）ピロ硫酸カリウム

4）純　鉄

5）標準アルミニウム溶液（100 μgAl／ml）：金属アルミニウム（99.9％以上）1.000 gを塩酸（1＋1）及び過酸化水素水で分解し，冷却して1000 mlのメスフラスコに移し入れ，水で標線までうすめ原液とする。この原液を必要量だけ正しく水で10倍にうすめて標準アルミニウム溶液とする。

4. 操　作

手順および操作	備　考
1. 試料はかり取り	
1）試料はかり取り，ビーカー（200ml）に移し入れ，時計皿でおおう。	1）試料はかり取り量 アルミニウム含有率（％）／はかり取り量（g） 0.005未満／2.000 g 0.005以上0.1未満／1.000 g 同時に全操作にわたって空試験を行い，結果を補正する。試料と類似の組成を持つ標準試料を同時に分析し結果をチエックする。
2. 分　解	
2）王水30 mlを加えて加熱分解し，蒸発乾固する。冷却後塩酸（1＋1）20 mlを加えて可溶性塩を溶解する。	
3. ろ　過	
3）ろ紙（5種C）を用いてろ過し，温塩	3）酸可溶性アルミニウム及び酸不溶性アル

手順および操作	備　　考
酸（２＋１００）でろ紙上に塩化第二鉄の黄色が認められなくなるまで洗浄し，つぎに温水で３～４回洗浄してろ液及び洗液は主液として保存する。	ミニウムの分離定量が必要な場合は6.解説５）を参照して操作する。
4. 残さ処理	
4）残さはろ紙と共に白金るつぼに移し入れ，乾燥後，強熱灰化し冷却する。ピロ硫酸カリウム２ｇを加え，はじめ徐々に加熱し，次第に温度を高めて暗赤熱状に加熱し，残さを融解する。冷却後3）で保存した主液を用いて融成物を融解し，るつぼはなるべく少量の水で洗って取り出す。	4）灰化残さ中に二酸化けい素の多い試料の場合は残さを硫酸（１＋１）で湿し，ふっ化水素酸５mlを加えて静かに加熱し，二酸化けい素及び硫酸を揮散させる。
5. 濃縮，定容	
5）この溶液を加熱して約６０mlになるまで濃縮し，冷却後水で１００mlのメスフラスコに洗い移し，水で標線までうすめる。	
6. 測　　定	
6）原子吸光光度計を用いて，この溶液を亜酸化窒素－アセチレンフレーム中に噴霧し，分析線３０９.３nmにおけるアルミニウムの吸光度を測定する。	6）測定する試料の数が多い場合は，適当な間隔で特定の溶液をはさんで測定し，測定条件の変動をチェックする。測定条件は装置によって異るのであらかじめ最適条件を定めておく。
7. 計　　算	
7）得られた試料溶液の吸光度を並行して測定した検量線にそう入してアルミニウム含有率をもとめる。 アルミニウム含有率（％）$=\frac{A}{W}\times 100$	

手順および操作	備　　考
A：アルミニウム検出量（g） W：試料はかり取り量（g）	

5. 検量線の作成

純鉄1.0000g（試料を2.0000gはかり取った時は2.0000g）ずつを数個のビーカー（200ml）にはかり取り，標準アルミニウム溶液0～10.0mlを段階的に加え，以下4操作2）以降の手順に従って操作し，得られた吸光度とアルミニウム量との関係線を作成して検量線とする。

6. 解　　説

1）本法はＪＩＳG1257-1975に基いて作成した。

2）定量範囲を0.005%以上0.1未満としたが，この上限濃度を超えるときは溶液を希釈するか又はバーナー角度を大きくする。溶液を希釈した場合は，検量線作成用の溶液も同様に分取したものを用いる。

3）分析線は309.3 nmと396.2 nmがあるが，309.3 nmの方が相対強度は若干大きい。

4）共存元素の干渉については，鉄はわずかではあるが鉄量の増加と共に吸光度は増大するがピロ硫酸カリウム（20mg／ml）共存では鉄量に関係なく一定の吸光を示す。ピロ硫酸カリウムはアルミニウムに対して増感作用があるので添加量は一定にする。その他の元素で普通鋼低合金鋼，ステンレス鋼に含まれている成分濃度の範囲ではチタンを除いては干渉はない。このチタンの干渉はピロ硫酸カリウムの添加で抑制できる。

5）酸不溶性及び酸可溶性アルミニウムの分離定量が必要である場合は次のように操作する。

a　酸可溶性アルミニウムは，4.操作，3.3）で得られたろ液と洗液を100mlのメスフラスコに集め，常温まで冷却した後，水で標線までうすめて，6.6）以降の手順に従って操作し定量する。

b　酸不溶性アルミニウムは，4.操作．3.3）で得られた残さを4.4）以降の手順に従って操作し定量する。

なお検量線は次の様にして作成する。

a　酸可溶性アルミニウム：純鉄と標準アルミニウム溶液を用い，5.検量線の作成の手順に従って操作する。ただし残さ処理は行わない。

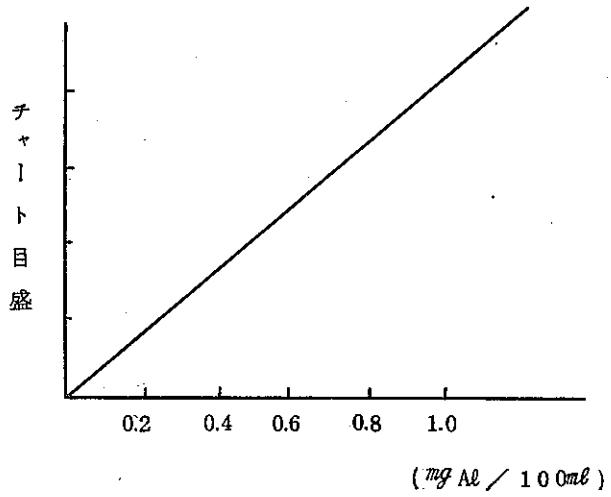
b　酸不溶性アルミニウム：ピロ硫酸カリウム2gずつを数個はかり取り，それぞれ白金るつぼに移し，4.4）の手順に従って操作し，融解した後，温水で溶解する。これを50mlのメスフラスコに洗い移し標準アルミニウム溶液を段階的に加え常温まで冷却した後

水で標線までうすめ6.6）以降の操作を行い，検量線を作成する。

6）測定条件の一例を示す。

装　置	ジャーレルアッシュ　ＡＡ１型
ランプ電流	１８mA
スリット巾	0.１５㎜
波　長	３０９.３ nm
アセチレン	4.6 ℓ／min
亜酸化窒素	5.3 ℓ／min

7）検量線の一例を示す。



18. 酸　　素　（O）

18−1. 真空融解法（動燃）

1. 要　　旨

真空中で試料を鉄・すず浴を用いた黒鉛るつぼ中で融解し，試料中の酸素を一酸化炭素として抽出する。

この抽出ガスを一定容積の部分に捕集してその圧力を真空計で測定し，抽出ガスを求める。つぎにこの捕集ガスを加熱した酸化銅管に通して一酸化炭素を二酸化炭素に変化させ，液体窒素で凍結させ，その各段での圧力を測定した酸素含有率を求める。

2. 適用範囲

本法はステンレス中の酸素の定量に適用する。

3. 試薬および装置

1）ヘリウム
2）液体窒素
3）鉄棒（炭素飽和）
4）すず
5）酸化銅
6）五酸化りん
7）アセトン
8）高真空用ワックス
9）高真空用脱ガスグリース
10）装置：真空融解ガス分析装置（図1）

4. 操　　作

操作手順	備考
1. 試料調整・はかり取り	
1）脱脂した工具で試料を適当な大きさに切断し，金ヤスリで新しい表面が出るまで研摩後，アセトンで洗浄し，正確にはかりとる。	1）試料の大きさは黒鉛漏斗の孔径に応じて確実に黒鉛るつぼに入る程度とする。
2）鉄およびすずを黒鉛るつぼに投入しやすい大きさに切断する。	2）鉄（炭素飽和）約10g，すずは2～3試料について約2g用意する。
2. 予備操作	

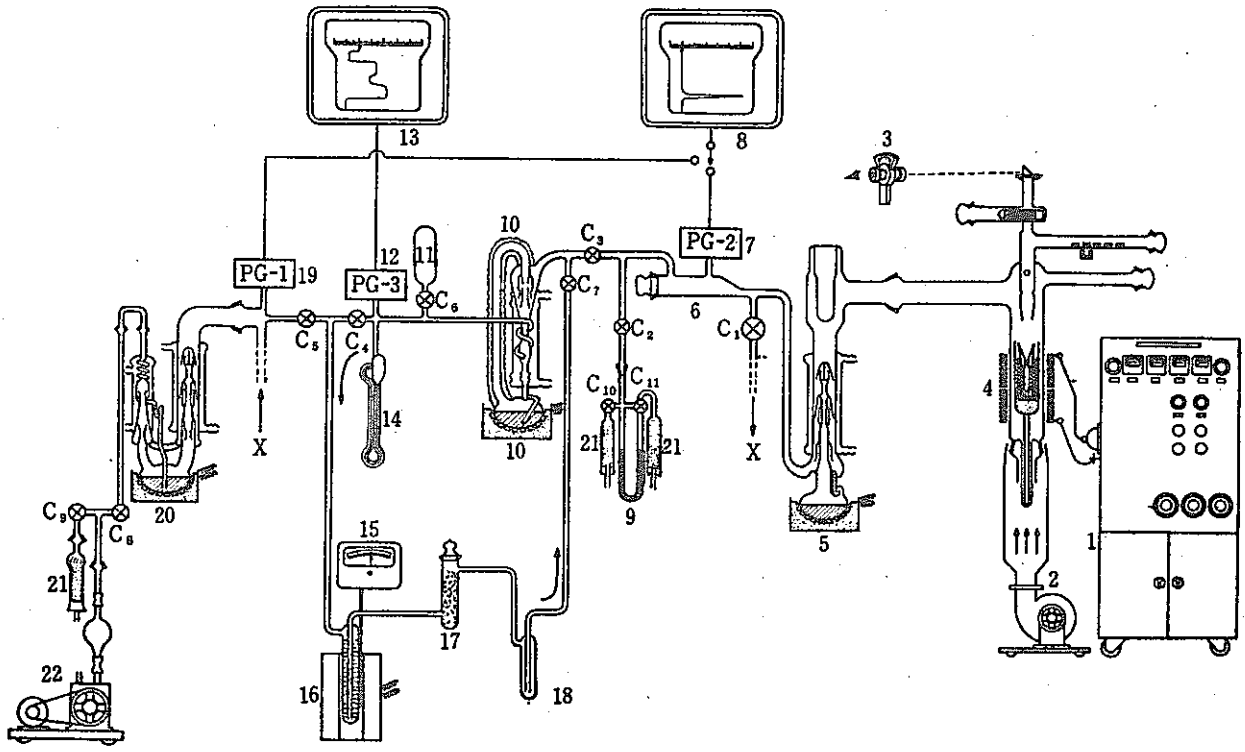
操　作　手　順	備　　考
3）るつぼ類および試料などを炉管内に充てんし装置内を排気して真空にしたのち所定の温度でガス抽出系の脱ガスを行う。	3）黒鉛紛末が噴出しないよう注意しながら徐々に出力を上げ約2,300℃で2～3時間規定の脱ガス状態に達するまで脱ガスを続ける。
4）鉄・すずを投入して脱ガスを行う。	
3. 定量操作	
5）るつぼの温度を1,900℃に保ち試料を黒鉛るつぼに投入する。	
6）試料から抽出した全ガスの圧力P_1（㎜ Oil）を油マノメーターで測定する。	
7）全ガスを捕集兼循環用ポンプで循環させる。	7）循環させている間に酸化銅で水素は水に一酸化炭素を二酸化炭素に変化させ，五酸化りん脱水管で水を吸収して捕集ガス中から水素を除去する。
8）ふたたびガスを捕集しその圧力P_2（㎜ Oil）を測定する。	
9）ふたたびガスを循環させ冷却トラップを液体窒素で冷却し，二酸化炭素を凍結固定する。	
10）液体窒素で冷却したままの状態で残ガスを捕集し，その圧力P_3（㎜ Oil）を測定する。	
11）液体窒素を取りはずし，系内のガスを排出する。	
4. 計　算	
12）試料中の酸素含有率は空試験値を補正しつぎの式から算出する。 $酸素(\%)=\frac{K(P_2-P_3)}{W}\times 100$ K：油マノメーターの読み（㎜ Oil）から酸素の重量(g)を求める換算係数	12）換算係数の求め方 $K=\frac{W_0\times 1/2}{P}$ P：油マノメーターの読み（㎜ Oil） W_0：ガスピペットの計量部から導入したヘリウムガスの酸素換算値(g)

操　作　手　順	備　　考
（ ℊ／㎜ Oil ） P_2 ：：捕集ガスから水素を除去したのちの残ガス圧力（ ㎜ Oil ） P_3 ： 二酸化炭素を凍結固定したのちの残ガスの圧力（ ㎜ Oil ） W ： 試料はかり取り量(ℊ)	

5. 解　　説

(1) この方法は，ＪＩＳ−Ｈ１６６５ を参考に作成した。

（高橋，菅原）



1. 真空管式高周波発振装置
2. 炉管冷却用送風機
3. ルツボ内温度測定用光高温計
4. 高周波誘導加熱真空抽出炉
5. ガス抽出用水銀拡散ポンプ
6. 中間ガス捕集部
7. ピラニ真空計ＰＧ－２
8. ガス抽出曲線記録計
9. 空気・ガス導入用補助装置
10. ガス捕集兼循環用水銀拡散エゼクターポンプ
11. ガスだめ
12. ピラニ真空計ＰＧ－３
13. ガス捕集曲線およびガス分析曲線記録計
14. 油マノメーター
15. 熱電対温度計
16. 酸化銅管および電気炉
17. 五酸化リン脱水管
18. 冷却トラップ
19. ピラニ真空計ＰＧ－１
20. 排気用水銀拡散エゼクターポンプ
21. シリカゲル管
22. 油回転真空ポンプ

X→X　排　気　管

C_1 ～C_{11}　高真空用ガラスコック

図－１　　真空融解ガス分析装置

18−2. 真空融解−定容測圧法（神鋼）

1. 要　　旨

試料を真空中で鉄及びすずとともに黒鉛ルツボ中で融解し，試料中の酸素を一酸化炭素とし，試料中の酸素を一酸化炭素とし，抽出し定量する。

2. 適用範囲

本法はステンレス及び高合金鋼中の酸素の定量に適用する。

3. 試薬及び装置

1）アルゴン

2）液体酸素

3）鉄（炭素飽和）

4）金属錫

5）酸化銅

6）五酸化りん

7）四塩化炭素，アセトンなど

8）高真空用ワックス及びグリース

9）真空融解定容測圧酸素分析装置；リゴー定容測圧式金属中ガス分析装置，S. H. O.−Ⅲ型：この装置は次の各部より成る。（付図参照）

a）ガス抽出系：出力3KWの高周波誘導加熱装置で真空炉内の黒鉛ルツボを加熱方式であり，炉管はたて型でパイレックス製のものを使用し，その下部から黒鉛ルツボを収めた石英保護管をさし込んで組立てる。

b）中間ガス捕集系：容積約400mlの空間を主体とした中間ガス捕集部に小形ピラニ真空計とその指示により抽出曲線を記録する自動平衡記録計があり，装置内に空気又は装置校正用標準ガス導入用のコックを用い，ガス抽出炉内の排気程度及び，空気，ガス導入程度を指示する水銀u字管マノメーターがある。

c）ガス分析系：シリコーン油を用いた油マノメーターによる定容測圧部と，酸化銅管，五酸化りん脱水管，冷却トラップ及び小形ピラニ真空管からなる。

d）排気系：排気用ガラス製水銀拡散エゼクターポンプ，油回転真空ポンプ，小形ピラニ真空計からなる。

4. 操　　作

手順及び操作	備考
1. 試料調製	
1）手のこで切断し，金ヤスリで新しい表	1）予め試料と同種の金属をこすった細目ヤ

手順及び操作	備考
面が出るまで研摩後，四塩化炭素，アセトンなどで洗浄を行い，ドライヤーで乾燥する。	スリを使用する。
2. 試料はかり取り	
2）試料を正確に秤量する。	2）試料はかり取り量 酸素含有率（%）：はかり取り量(g) 0.01 未満：1.0 0.01～0.1：0.5
3. 脱ガス	
3）ルツボ類及び試料などを充填し，装置内を排気して真空とした後，所定の温度で抽出系の脱ガスを行う。	3）黒鉛紛末が噴出しないよう注意しながら徐々に出力を上げて，約２３００℃以上で３～４時間規定の脱ガス状態に達するまで脱ガスを続ける。
4. 測定	
4）浴金属（Fe－Sn）の脱ガスを行い，まず標準試料を分析し装置のチェックを行った後，試料の黒鉛ルツボに投入しガス抽出を行い，酸素を定量する。	4）抽出温度は約１９００℃で，抽出時間は酸素含有率，浴の状態により異なるが約5分間行う。
5. 計算	
5）空試験値を補正し，つぎの式によって酸素含有率を算出する。 $酸素\ (\%) = \frac{K_0 (P_2 - P_3)}{W} \times 100$ K_0：油マノメーターの読み（mm Oil）から酸素の重量(g)を求める換算係数（0g/mm Oil） P_2：捕集ガス中から水素を除去した後の残ガスの圧力（mm Oil） P_3：二酸化炭素を凍結固定した後の残ガスの圧力（mm Oil） W：試料はかり取り量	5）換算係数K_0の求め方は小容量のガスピペットにアルゴンガスをはかり取り，これを分析装置内に導入して測定し，標準ガスの量を酸素の重量(g)に換算しておく。

5. 解　　説

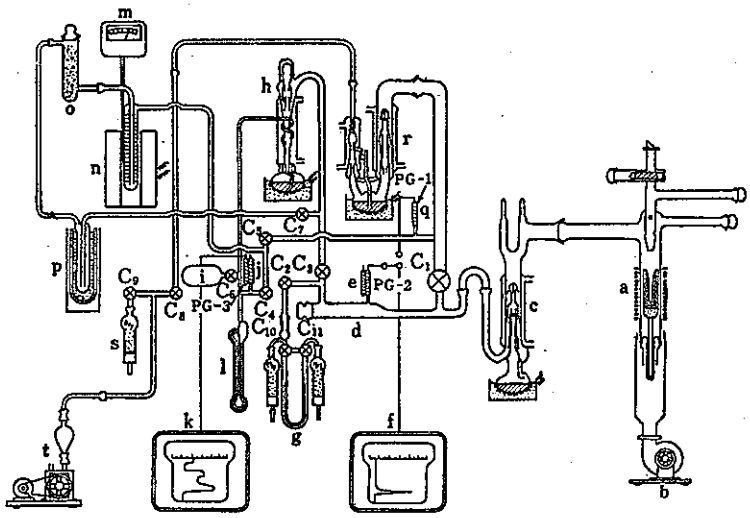
1）本法はＪＩＳＺ２６１３－１９７３に基いて作成した。

2）Fe－Sn浴がその機能をじゅうぶん果たすために，また処理能力を増加させることなどから試料数個ごとSnを添加する。

3）酸素は金属中に固溶しているか，酸化物の形で金属中に存在する。金属を黒鉛ルツボに投入加熱融解すると酸化物は炭素で還元され一酸化炭素を生成する，これを真空中で抽出し定量する。このように金属を黒鉛ルツボで還元する場合，金属によっては高温で酸化物が分解還元されにくいものがあり，抽出に長時間を要する場合がある。ガス抽出機構については鉄浴の場合，$\langle MxO\rangle + \langle C\rangle = x[M]_{Fe} + CO\uparrow$の反応によって抽出されると考えられる。浴中に分解溶解したガスを抽出しやすくする方法として，ガスの活量を増す金属を入れる方法が行われる。この時，使用する金属は次の様な性質を有していることが必要である。

1. 金属浴が試料と合金を形成し，酸素の活量を増大せしめるもの。
2. 抽出温度で炭素を適当に溶解し，しかも固体の炭化物を形成しないこと。
3. 蒸気圧が小さくゲッター作用がないこと。

鉄浴は温度１７５０～１９００℃で，4.5～6.5％の炭素を溶解し，その溶解炭素と試料中の酸化物の酸素と反応するのであるが高温で長時間加熱すると，鉄浴の粘性が増し流動性が悪くなり試料との反応をさまたげる浴硬化の現象がおこる。金属浴に試料を投下してゆくと，一酸化炭素の抽出が低下してゆくことを経験するが，これは上述の現象によるためだけでなく，金属浴と試料との比，すなわち濃度比がある限界以上になると合金作用が減少するためである。従って濃度の許容される限界に十分注意して分析する必要がある。



a: 真空抽出炉，b: 炉管冷却用送風機，c: ガス抽出用水銀拡散ポンプ，d: 中間ガス捕集管，e: ピラニ真空計（PG-2），f: ガス抽出曲線自動平衡記録計，g: 空気・ガス導入用補助装置，h: ガス捕集兼循環用水銀拡散エゼクターポンプ，i: ガスだめ，j: ピラニ真空計（PG-3），k: ガス捕集曲線およびガス分析曲線自動平衡記録計，l: 回転式U字管油マノメーター，m: 熱電対温度計，n: 酸化銅管および電気炉，o: 五酸化リン管，p: 冷却トラップ，q: ピラニ真空計（PG-1），r: 排気用水銀拡散エゼクターポンプ，s: シリカゲル管，t: 油回転ポンプ，C_1〜C_{11}: 高真空用ガラスコック

付図1　　真空融解定容測圧酸素分析装置

18−3. インパルス炉融解−熱伝導度法（神鋼）

1. 要　　旨

試料をインパルス炉にて加熱溶融し，試料中の酸素を一酸化炭素とし，窒素ガスによって酸化炉に搬送し，二酸化炭素とし，比較キャリアガスとの熱伝導度差を測定する。

2. 適用範囲

本法は鉄及び鋼中の酸素含有率1％未満の試料に適用する。

3. 試薬及び装置

1）窒素ガス

2）金属銅

3）酸化鋼

4）アスカライト

5）アンハイドロン

6）クロロホルム

7）インパルス炉融解−熱伝導度酸素分析装置：（LECO−RO−16）

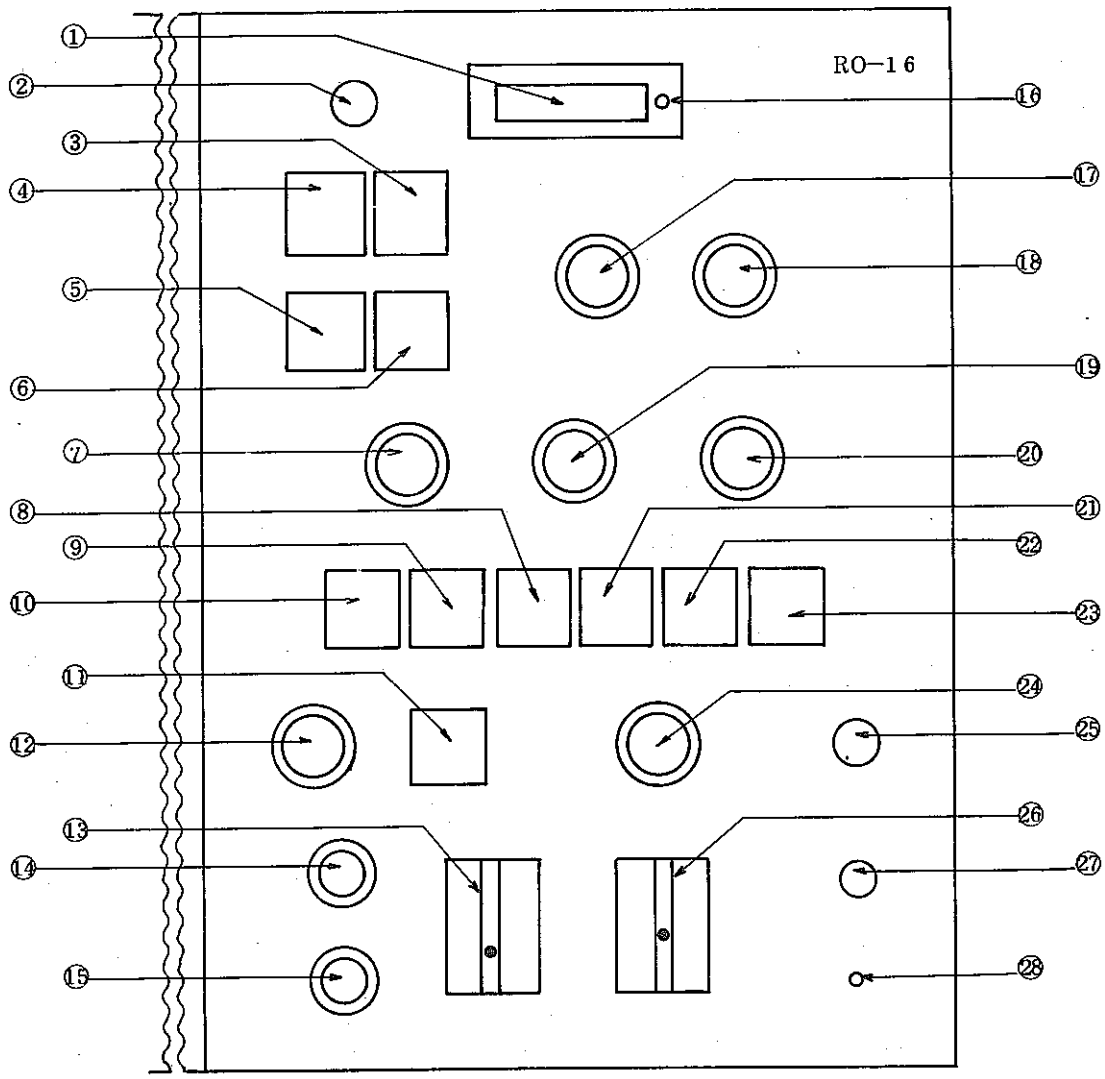
4. 操　　作

手順及び操作	備　　考
1. 装置の始動	
1）電源を入れ，窒素ガスを流すなど準備を行う。	1）全ての操作は装置の取扱い説明書に従って操作する。
2. エレクトロニックチェック	
2）装置の電気的なチェックを行う。	
3. ルツボブランク調整	
3）ルツボのブランクの調整を行う。	3）ルツボは手でさわらないこと。 3回の表示値がいづれも，000，＋001であればよい。
4. キャリブレーション	
4）酸素含有率既知の標準試料を用いて，検量線の設定を行う。	
5. 測　　定	
5）試料（0.800～1.999g）をはかり取りルツボに入れる。	5）試料は，クリッパーで適当な長さに切断し研磨し，超音波洗浄を行う。
6）ルツボをインパルス炉中に挿入する。	
7）分析結果はディジタルで表示される。	

5. 解　　説

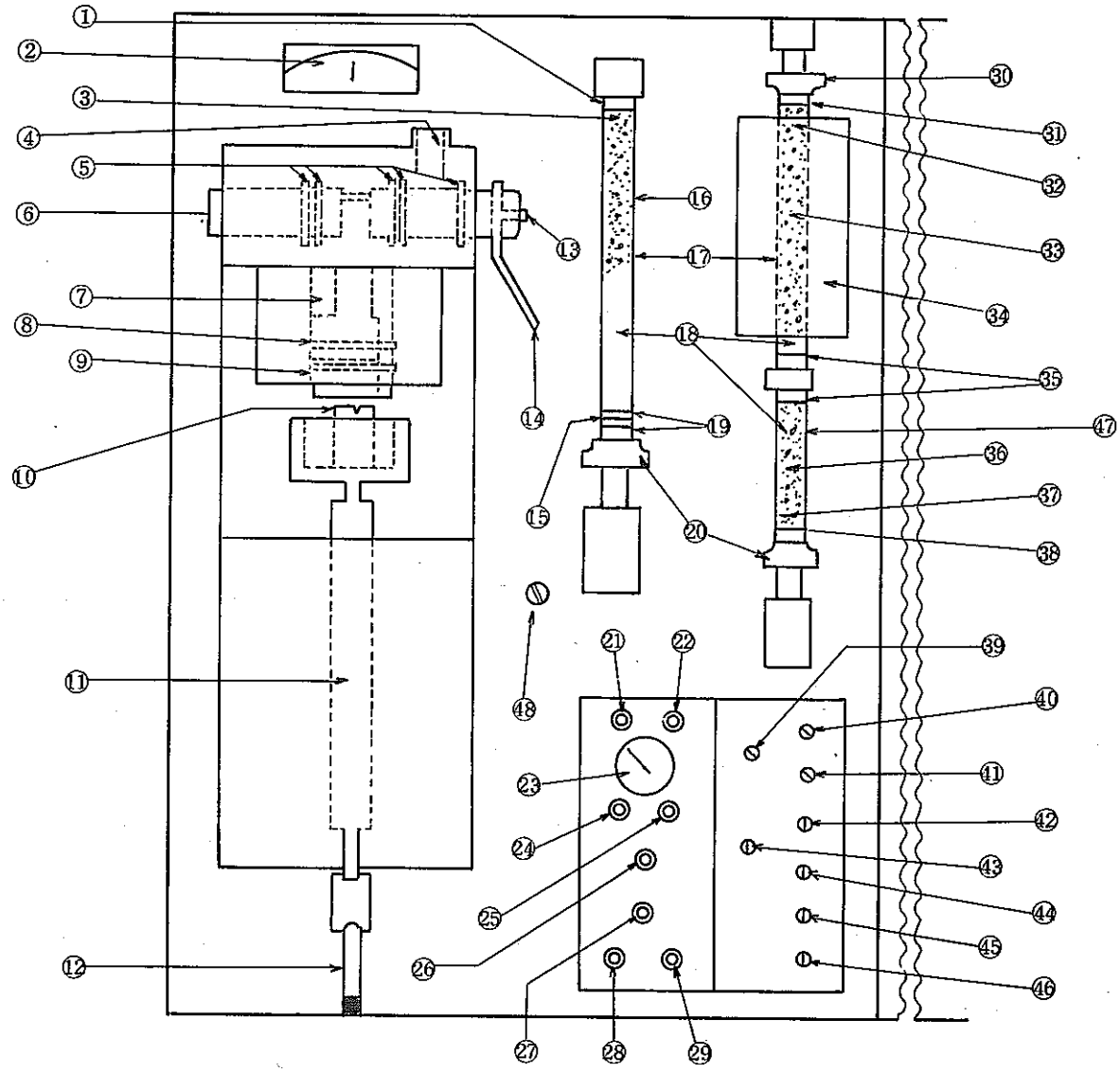
1）本法はＪＩＳＺ２６１３－１９７３及び神鋼作業標準に基いて作成した。

付図－1



(1) デジタルボルトメーター（D.V.M）
(2) テストジャック
(3) AUX.FURN（酸化銅加熱ヒータスイッチ）
(4) パワースイッチ
(5) ガスブランケットスイッチ
(6) リセットスイッチ
(7) 試料重量補正ダイヤル
(8) アウトガススイッチ
(9) パージランプ
(10) スタンバイスイッチ
(11) CYCLEスイッチ
(12) キャビティスイッチ
(13) 比較ガスフローメーター
(14) キャリアガス圧力調節ツマミ
(15) 比較ガス圧力調節ツマミ
(16) D.V.M調整トリマー
(17) 検査線調整ダイアル
(18) ルツボブランク調整ダイアル
(19) 重量補正ダイアル
(20) 重量補正ダイアル
(21) アナライズスイッチ
(22) 分析終了ランプ
(23) D.V.Mホールドスイッチ
(24) ファンクション切換スイッチ
(25) レコーダージャック
(26) キャリアガスフローメーター
(27) サーミスタオブンインジケーター
(28) 比較ガス流量調整弁

付図－2



(1)(19)(31)(35)(38) メタルスクリーン
(2) 電流計
(3)(18)(32)(37) ガラスウール
(4) 試料投入口
(5)(9) ゴムリング
(6) ローリングヘッド
(7) 上部電極(炉)
(8) テクロンリング
(10) 下部電極(ルツボセット台)
(11) 炉上下用アーム
(12) 炉上下用ハンドル
(13) ローリングヘッドハンドル止ビス
(14) ローリングヘッドハンドル
(15) ペーパーフィルター
(16) アスカライト
(17)(47) ガラスチューブ
(20)(30) 金属皿
(21) BRDG端子
(22) CUR端子
(23) サーミスタ恒温槽温度計
(24) REG(+15)端子
(25) PWR(−15)端子
(26) COMMONINT・OUTP端子
(28) INTCOMMON端子
(29) COMMON端子
(33) 酸化銅(CuO)
(34) 酸化銅加熱ヒーター
(36) アンハイドロン
(39) R−1
(40) INTGBAL調整抵抗
(41) T/H・BAL調整抵抗
(42) P/A・BAL調整抵抗
(43) R2
(44) BRDG調整抵抗
(45) FACT.ADJ
(46) BRDG CUR調整抵抗
(48) キャリアガス流量調整弁

18—4. インパルス炉融解—熱伝導度法〔O・N同時定量〕（住金）

1. 要　　旨

試料を黒鉛るつぼに入れ，ヘリウムガス気流中で加熱して融解し，水素，窒素及び一酸化炭素ガスとして抽出する。これらの抽出ガスをヘリウムガスで搬送し，酸化炉を通化させて水素を水に，一酸化炭素を二酸化炭素とし過塩素酸マグネシウムで水を吸収除去したのち，ガスクロ方式で窒素と二酸化炭素を分離し，熱伝導度検出器で電圧に変換して，それぞれのピークの積分値を求め窒素及び酸素量としてデジタルで表示する。

2. 適用範囲

本法は，鋼中の窒素，酸素を試料採取量0.5 gの場合，含有率0.0001 %以上0.1 %以下の試料に適用する。

3. 試　　薬

1）過塩素酸マグネシウム（アンヒドロン）　10～20メッシュ

2）酸化銅　10～20メッシュ

3）アスカライト　20～30メッシュ

4）金属銅　0.8 φ×3～4 mmの線状

5）ヘリウム　（純度　99.999 V／V %以上）

6）窒　素　（純度　99.999 V／V %以上）

7）二酸化炭素　（純度　99.999 V／V %以上）

8）ガラス・ウール（パイレックス・ウールの直径1～5 μでやわらかく，窒素，一酸化炭素などが吸着しないもの。）

4. 装置及び器具（図1に装置外観図，図2に装置ガス経路図を示す）

(1) 窒素・酸素分析装置

1）キャリヤガス清掃部

キャリヤガスとして使用するヘリウム中に含まれる酸素，二酸化炭素などを除去し，かつ乾燥することを目的とするもので，短かい線状または粒状の金属銅を充填したステンレス鋼管を約450℃に加熱する小型環状電気炉と，アスカライト及び過塩素酸マグネシウムを詰めたガラス管を連結したもので，分析部側流路とパージ側流路の2系列になっている。

2）キャリブレーション部

試料中の窒素，酸素含有率として50，100，200 ppmに相当する三種の容積をもった計量容器と，窒素及び二酸化炭素の流量計，流量調節弁及びアスカライト，過塩素酸マグネシウムを詰めたガラス管からなり，インパルス炉のヘリウムガス導入口に接続されていて前面パネルスイッチにより操作する。

3) インパルス炉部

銅製の水冷式電極（上，下部）の間に黒鉛るつぼをはさんで炉室を形成し，炉はOリング及びテフロン製リングで気密に保たれている。本体に内蔵された電源トランスによって黒鉛るつぼに数ボルトの電流（７００～１１００Ａ）を流し，短時間に黒鉛るつぼを２５００℃以上に加熱する。炉の上部に試料投入コックを有し，空焼きした黒鉛るつぼを大気中にさらすことなしに，試料を投下出来る。黒鉛るつぼの取り替えは，手動レバーによって下部電極を下げて炉を開いて行う。

4) 抽出ガス処理部

ダストキャッチャー（ガラスウールを詰めた管），酸化炉（酸化銅を詰めたガラス管を４５０℃に加熱した環状小型電気炉），脱水管（過塩素酸マグネシウムを詰めたガラス管）の順に連結したもので，ガスクロの分離カラムに入る前に，水素を水に，一酸化炭素を二酸化炭素に酸化し，ガス中のダスト及び水の除去を行う。

5) 測　定　部

シリカゲルを充填した短かい分離カラムと，サーミスタ式熱伝導度検出器からなり，恒温槽に収容されている。抽出ガス処理部で処理された窒素と，二酸化炭素を分離し，それぞれのガスによる熱伝導度の変化により，ブリッジに偏電位を生じさせる。

6) 計測，表示部

偏差増巾器，零点自動補正回路，積分回路，試料重量補正回路，窒素及び酸素の感度補正回路，デジタル表示回路によって構成され，検出器の信号を窒素及び二酸化炭素のピークごとに積分して，試料中の窒素及び酸素含有率としてそれぞれデジタルボルトメータにppm表示する。この計測部は記録計用のアナログ出力（０～0.５Ｖ）を有し，記録計によってピークの形状，分離状態などの確認が出来る。

7) 制 御 回 路

黒鉛るつぼの空焼き，試料の分析及びキャリブレーションなどの操作を自動的に行うためのもので，数枚のプリント基板による電子タイマーとリレー回路で構成され，前面操作パネルのスイッチによって操作され，動作状態がパイロットランプによって表示される。

(2) 冷却水循環装置

インパルス炉の電極を冷却するためのもので，独立した冷却水槽内の水温の上昇に応じて水道水を供給し，常に水温を３５℃程度に保持するように水温検出器と供給水の開閉バルブが連動する仕組になっている。循環ポンプによって水を循環させ炉を冷却する。このポンプの電源によってインパルス炉の電源はインタロックされており，炉の焼損事故を防止するようになっている。

(3) スタビライザー

入力電圧	１７０～２３０Ｖ	５０／６０ＨＺ
出力電圧	２３０Ｖ±１％	
応答速度	1.5秒	
最大容量	８ＫＶＡ	

(4) ヘリウム用2段式圧力調整器

(5) 窒素用圧力調整器

(6) 二酸化炭素用圧力調整器

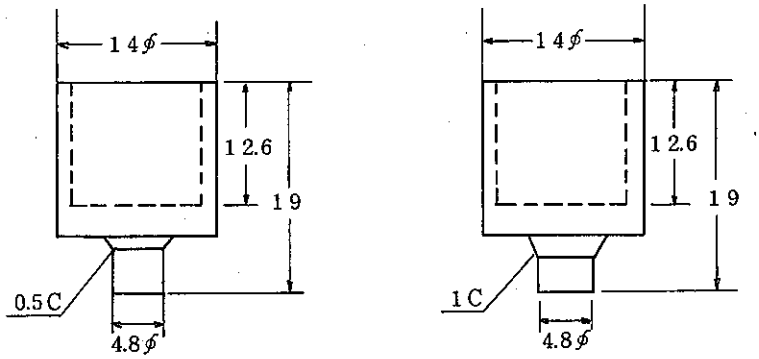
(7) 炉掃除用ブラシ

(8) 電気炉掃除機

下部電極内の清掃に用いるもので，出来るだけ小型のもの。

(9) 黒鉛るつぼ

外径１４φ×高さ１９㎜の形状のものを用いる。



(10) 記　録　計

5. 準備操作

手順および操作	備　　考
1. 始動準備	
1）スタビライザー及び本体の電源スイッチを入れる。	1）毎日分析を行う場合は，検出器の安定時間を短縮するために，スタビライザー（定電圧装置）と本体電源（前面パネルのPOWER）は常に入れたまま（終夜通電）にしておいてもよい。
2）ヘリウムガスのボンベの元せんを開き，両方の２次圧を調整する。	2）２次圧は，2.8 Kg／cm²に調整する。 ヘリウムボンベの１次圧が１０Kg／cm²以下になれば，ボンベを取り替える。

手順および操作	備考
3）ヘリウムガス出口の袋ナットをはずし，ガス流量を調整する。	3）ヘリウムガスの各部の流量 流量 流量 (ml/min) 分析側流路 200 比較側流路 50 流量調整は，前面パネルのREFERNCE FLOWと，MEASURE FLOWのつまみで調整する。準備操作1），2），3）は，検量線（CALIBRATION）に影響を与えるので通常調整は行わない。
4）酸化炉のスイッチを入れる。 5）装置裏面のヘリウム出口の下にある白と黒のスイッチを入れる。 6）冷却水タンクに水道から水を入れる。 7）酸化炉の温度が450℃になったらエレクトロニック　チェックに移る。	4），5），6）は，通常の準備手順は前面の酸化炉のスイッチ（AUX, FURN）を入れ，ヘリウムガスコックの1次側を開き，装置裏のヘリウム出口の袋ナットをはずし，白（インパルスの電源スイッチとサーキットブレーカー）と黒（ヘリウムの清浄部の酸化炉の電源スイッチ）を入れ，冷却水タンクに水を入れる順に行う。 酸化炉を最初に入れるのは，出来るだけ早く適温にするためで，次にヘリウムを流すのはリークまたは逆流によって侵入した水分，一酸化炭素が，清浄部酸化炉の酸化銅を還元するのを防ぐためである。また，冷却水タンクに新しい水を入れなくても装置は作動するが，タンク内の水温は徐々に上がり，燃焼中，炉内の冷却水が沸騰し，燃焼時間が規定時間より短くなったりするので，必ず水道から新しい水が循環するようにする。
2. エレクトロニック，チェック	
8）デジタルボルトメーター（D.V.M.)の表示を000に合わせ，1分後±1ppm	8）FUNCTION SELECTダイヤル（以下ダイヤルと略す）をD.V.M.にしメー

手順および操作	備考
と０００の間を表示しているか確認する。	ター右下のネジで０００に合わせる。 STD-BYが赤く点燈している時は，エレクトロニック　チェックが行なわれていることを示している。
9) ダイヤルをOPERATEにし,10～15秒間放置後,ダイヤルをINTEG. CHECKにし，１分後±1PPM と０００の間を表示しているか確認する。	9) ダイヤルをOPERATEの位置にして検出器になにも入ってない時（ブリッジの平衡が保たれている時）の状態を記憶させ，その時にINTEGRATORが0を示すかどうかを確認している。 0にならない場合は装置の安定を持って再度チェックする。
10) ダイヤルをOPERATEにし，テレホンプラグをD. V. M.のソケットに差し込み，次に二股のプラグを下記に述べる位置に差込む。	
11) テストリードの二股プラグを赤は赤の穴，黒を黒の穴に差込む。 D. V. M.表示が１４５５～１５４５ の間になればよい。	11), 12), はプリアンプ，増幅器などの電源の電圧チェックで， 13), はブリッジ電流のチェックである。
12) 次に黒穴に赤プラグ，緑穴に黒プラグを差し込む。 D. V. M.が１４５５～１５４５ の間なればよい。	
13) 二股プラグを黄の穴に差し込む。 D. V. M.が０９４～０９６ の間なればよい。	
14) ダイヤルをPRE-AMP-ZEROにし，D. V. M.の表示が０００になっているかを確認する。	14) 0に合わない場合は，前面開き（テストポイント）のP/A BAL のネジを回して調整する。（ブリッジからの信号を増幅する回路のチェックである。）
15) ダイヤルをT/H BLANCEにし，1分	15) 調整はテストポイントのT/H BLANCE

手順および操作	備考
間位いおいて，D.V.M.が０００±００１なればよい。	CONTROIを1/4回転時計方向に回し，３０秒待ち，D.V.M.が0から放れて行くようなら，1/2回転反時計方向に回し，再び３０秒待つ。 D.V.M.が0の方に向かうようならば再度時計方向に1/4回して３０秒待つ。 このようにして，０００になるまで調整する。 トラップホールドバランスは，積分を開始するにあたって0となる。（基準のベースラインが，温度などの影響で上下するのを補正する回路である。）
16) ダイヤルをINTEG.BAL.にし,D.V.M.が０００を表示すればよい。	16) テストポイントのINTEG. BAL. CONTROIのネジを回して調整する。正確に，０００を得る事が出来なければ，ややマイナス側に合わせる。 INTEG. CHECKはブリッジ，プリアンプ，積分計の回路のチェックで，INTEG. BAL.は,積分計自身のチェックである。
17) ダイヤルをBRIDGEにし，D.V.M.が０００に近ければよい。	17) 調整は，テストポイントのBRIDGE CONTROIで行う。この調整をBRIDGE CURRENTの調整と混同してはいけない。D.V.M.の値が０００に近ければ良いというのは，5）のトラップホールド回路が温度によるベースラインの変動（ブリッジバランスの変動）を，±２０の範囲で補正しているからである。故にブリッジのＤＶＭ値を±２０の間に合わせればよい。
3. 検量線（CALIBRATION）	3. キャリブレーションは，標準試料で行うか，または標準ガスを用いて行う。
18) 標準試料によるキャリブレーションは，	

手順および操作	備考
装置前面のNITROGEN SLOPE とOXYGEN SLOPEのロックピンを上げロックをはずす。	
19) 操作は分析試料が標準試料に代わっただけで，分析操作と同じである。	19) SLOPEで調整する標準試料のD. V. M. 値は，るつぼブランクを加えた値にする。
20) D. V. M. 表示がカウンターロックされる前に，SLOPEを回し，標準値に合わせる。	20) あらかじめ，積分時間（カウンターロックまでの時間）をストップウオッチで計っておくと，SLOPE 調整が容易になる。
21) 窒素，酸素標準試料を用いて3回以上行ない，その時のSLOPEの数値を平均し，その平均した値にSLOPEをロックする。	21) 標準試料は，その日に分析する試料の値に近い値のものを選ぶことが望ましく，また，試料投入コックから入れられるものを（8㎜以下，試料重量約0.5㎎に調整したもの）使用し，切紛試料などは用いてはならない。
22) ガス計量弁によるキャリブレーションは，装置前面のNITROGEN SLOPEと，OXYGEN SLOPEのロックピンを上げ，ロックをはずす。	22) ガス流量弁はストレライン社製 0.305㎖のものを用いている。
23) 標準ガスの元コックを開いて，レギュレーターの圧力を1㎏／㎠以下に，流量をローターメーターで500㎖／�min に調整する。	
24) ガス計量弁を下げ，ガスを計量セルに流す。	24) 計量セルのガス置換時間は，30秒で完了する。
25) 酸素キャリブレーションは，STD−BYの状態からOPERATE緑の状態にし，緑になってからRESETを押し，OUT−GUS が緑になるまで待つ。なお，窒素のキャリブレーションはるつぼブランクの測定を行なって，るつぼブランクを抜き取った後のるつぼを炉の中に入れ，通	25) るつぼ加熱によって，炉内に圧力の変化が生じる。これによって，Heの流量は減少し，流量変動は加熱 offの状態で最大になり，窒素の積分終了時点で正常の流量にもどる。このため窒素については検出器の測定セル内のN_2/Heが大きくなり，窒素が高値を示すという事がおこる。

手順および操作	備考
常の分析操作と同じように加熱した状態で，ガスを流すので，るつぼブランク測定後，STD−BYを押して，るつぼブランクのD.V.M.を消してからOPERATEを緑にし，RESETを押し，OUT−GUSが緑になるまで待つ。	上記の理由で窒素はるつぼを炉に入れ，加熱した状態でキャリブレーションを行ない，酸素はその影響を受けない事により，手間を省くため，このように操作を分けている。
26) OUT−GUSが緑になったら，計量セルのガスの流れを止め，セルを上げて2〜3秒後ANALYZEを押す。	26) 計量弁から装置までの配管の中を流れるのに要する時間は，積分のタイミングに影響するので，レコーダーを使用し，あらかじめ計り，キャリブレーション中もレコーダーにおいてタイミング，ノイズなどのチェックをする。
27) D.V.M.値がカウンターロックされる前にSLOPEを回し，補正計算より算出した標準値に合わせる。	27) ガス計量弁は，再現性が良いので，D.V.M.表示が標準値を示すようになれば良く，標準試料のようにD.V.M.を合わせた時のSLOPEの平均値が合わせるという必要がなく，キャリブレーションも正確に行うことが出来る。
28) OXYGENが緑になったら，STD−BYを押し，D.V.M.値を消す。	28) 窒素のキャリブレーションの時に，時間節約の意味で酸素の積分を行なわないで，窒素の積分が終了した時点で，STD−BYを押して，D.V.M.値を消し，次のキャリブレーションを行なうと検出器が完全に0にならない状態で窒素の積分が開始されるので異常値が出る。このため窒素のキャリブレーションの時でも，酸素の積分が完全に終了した後，次のキャリブレーションに移るのが望ましい。
29) この操作を3回以上繰返し，D.V.M.の値を標準値に合わせる。	29) キャリブレーションの操作は，分析操作としては最初に行なわれるので，配管内の置換装置内への空気の逆流などの影響で異

手順および操作	備考
	常値が出ることがある。3回以上というのはタイミングを計ったり，安定させたりするのに1，2回キャリブレーションを行った後，安定した値で3回行なわれなければならないという意味であり，安定化に必要なキャリブレーションの回数は含まれていない。
4. ブランクの測定	
30) 冷却水循環装置のスイッチを入れる。	30) 冷却水循環装置がONになっていないと，炉に電流は流れない。
31) ダイヤルをOPERATEにする。	
32) 黒鉛るつぼを電極の下部に，専用ピンセットで乗せる。	32) るつぼは電極に真すぐに乗るようにする。（接触不良をおこし，規定の電流値が得られない。）
33) 炉を閉じ，OUT−GUSを押す。	33) 試料補正ダイヤルが0.5000になっているか確認する。
34) 電力計が，所定の値を示すようにスライダックで調整する。	34) 温度をより正確にコントロールするには，電流よりも電力でコントロールするほうが良い。
	35) OUT−GUSが緑になったら，その状態で1分間待つ。
35) OUT−GUSが終了したら，1分間パージする。	
36) ANALYZEを押し，所定の電力に調整する。	36) 操作 34) 参照
37) 窒素及び酸素の空試験値を読み取り記録する。	
38) この操作を3回以上繰り返して，その平均値をブランクとする。	

鋼種	空焼	分析
普通鋼	4.7KW	4.3KW
ステンレス	4.8KW	4.5KW

手順および操作	備考
5. タイミングのチェック	
39) 標準試料を分析すると同時にレコーダーをスタートさせ，レコーダーに印をつけて，積分のタイミングを確認する。	39) レコーダのチャートスピードを1 INCH／1MiNにして，NITROGEN ランプがついた時にチェック，NITRGEN ランプが緑についた時にチェック，OXYGENランプがついた時にチェック，OXYGENランプが緑についた時にチェックをすることによってタイミングを確認する。

6. 分析操作

手順および操作	備考
1. 試料はかり取り	
1) 試料重量を正確に測定し，記録する。	1) 試料はかり取り量 成分：窒素 0.300～0.700 g，酸素 0.300～0.700 g 試料の調整には特に注意し，ガス分析試料調整方法（実験検討データーを参考とする。）により，切断及び表面の研摩などを行なったものを用いる。 窒素のみを分析する場合には錆のない切削試料を用いてもよい。（この場合，試料をアセトン洗浄したのち用いる。）
2. るつぼの交換	
2) 炉の内部を洗浄する。	2) るつぼを炉に入れたままにしておくと，スプリングが駄目になるので，なるべく使用しない時は除いておく。 電極にすすなどが付着していると電流が流れにくくなる。
3) 電極に新しいるつぼを乗せる。	3) 金属製ピンセット等を用い，素手で取扱ってはならない。

手順および操作	備考
4）炉を静かに閉じる。	
3. 試料そう入	
5）試料を試料投入口より装置に入れる。	5）試料投入コックのハンドルを上げたまま右一杯に引き出し，試料を投入後ハンドルを左一杯に押し込む。
6）試料重量補正ダイヤルを試料のひょう量値に合せる。	6）連続して多数の試料を分析する場合は，試料重量補正ダイヤルは，0.5000gのままで分析を行ったのち，それぞれの試料重量によって含有率を算出してもよい。
4. るつぼ空焼き	
7）空焼きスイッチ（OUT−GAS）を押す。	7）冷却水循環装置の電源を入れておく。 るつぼ空焼き条件
	電流値の代りに電力値によって調節した方が良い。
8）電流計を見ながらスライダックを調節して，指定の加熱電力に合せる。	
5. 試料の投入	
9）試料をるつぼ内に落す。	9）空焼き後，OUT−GUSが緑になってから投入する。
10）1分間パージする。	
11）レコーダをスタートさせる。	11）レコーダのチャートスピードは1INCH/10MiNで常時動かしておくと便利である。
6. 加熱抽出	
12）分析スイッチ（ANALYZE）を押す。	12）試料投入によって，炉内に入った空気を追い出すために，1分間パージする。
13）電流計を見ながら，スライダックを調節して指定の加熱電流値に合せる。	13）加熱抽出条件

鋼種	空焼	分析
普通鋼	700～900	700～900
ステンレス鋼	700～900	700～900

鋼種	空焼	分析
普通鋼	4.7KW	4.3KW
ステンレス鋼	4.8KW	4.5KW

手順および操作	備考

鋼種	加熱電流(A)	加熱時間(秒)
普通鋼	600～850	20～40
ステンレス鋼	800～1050	20～40

電力値による場合

鋼種	加熱電力(KA)	加熱時間(秒)
普通鋼	4.5～5.0	20～40
ステンレス鋼	5 ～6	20～40

試料が融解しだすと電流値は，１００Ａ程高くなる。もし高くならない時は試料が試料投入装置に詰っている。

このように試料が試料投入装置内に詰る恐れのある試料は，次のように操作する。るつぼの空焼き終了後，炉を開き試料をるつぼに直接入れ，炉内のガスを置換(RESETスイッチを押す）後，操作(10)を行う。

但しこの場合空試験値がわずかに高くなるので予めその値をチェックしておく。

電流値が下がったり，不安定な場合は下部電極を上方に押し上げると良くなることが多い。

7. 次の試料の分析準備

14) 窒素の分析が終了したら炉を静かに開き，操作2）～13)に従って操作を行ない次の試料の準備に備える。

14) 試料からの抽出ガスはすでに分離カラムに入っているので，るつぼを入れ試料をセットし，OUT－GUSを押して空焼を行なっても酸素には影響しない。

8. 結果の読み取り

15) 窒素及び酸素の測定が終了したら，それぞれの分析値をデジタルボルトメーターより読み取る。

15) 測定条件

空焼き電流	(A)
空焼き時間	(秒)
加熱抽出電流	(A)
加熱抽出時間	(秒)
キャリア分析率	mℓ／min
ガス流量比較率	mℓ／min

手順および操作	備考
	カラム温度 ℃ 空試験値 目盛拡大 試料重量補正ダイアルを0.5000gにしたままで分析した場合には，次の式から算出する。 $C = C_A - ブランク \times \frac{0.500}{W}$ ここで，C：窒素及び酸素の含有率（ppm） ブランク：るつぼブランク C_A：窒素及び酸素のデジタル表示値 W：　試料はかりとり量(g)

7. 運転停止

手順および操作	備考
1. 炉の清掃	
1）炉を開き，電極を清掃する。	1）Oリングにシリコングリースを塗る。
2）炉を静かに閉じる。	
2. 冷却水循環停止	
3）冷却水循環装置の電極を切る。	
4）水道水の元せんを止める。	
3. 電気炉の停止	
5）酸化炉のヒーター電源を切る。	
6）ヘリウムガス清掃部のヒーターを切る。	
4. ヘリウムガスの停止	
7）ヘリウムガスボンベの元せんを閉じる。	7）電気炉停止後，約30分間冷却し，炉が手で触れられるまで冷てから行う。
8）炉を開き，PURGEにして，2次圧が1.4Kg/cm²になるまで待つ。	8）ヘリウムガスの2次圧が1.4Kg/cm²になったらSTD−BYを押し，出口の袋ナットをしめて，配管内の圧を1.4Kg/cm²に保つ。

手順および操作	備考
5. 装置保全	
9) 長期間使用しないときは，分析装置の電源スイッチ及びスタビライザーの電源スイッチを切る。	9) 毎日使用する場合は，恒温槽及びプリアンプの電源を常時入れておくと装置の立ち上り時間が短縮される。
10) ダイヤルはPRE−AMP−ZEROにしておく。	
11) 過塩酸マグネシウムとガラスウールは可動日数10日毎に交換する。	
12) 酸化銅や金属銅はブランク値が高くなったら交換する。	
13) アスカライトは目で確認し，白くなりかけたら交換する。	

8. 解　　説

(1) 本法は，インパルス融解一熱電導度測定法により金属中の窒素，酸素を同時に定量できることから近年広く使用されるようになった方法である。

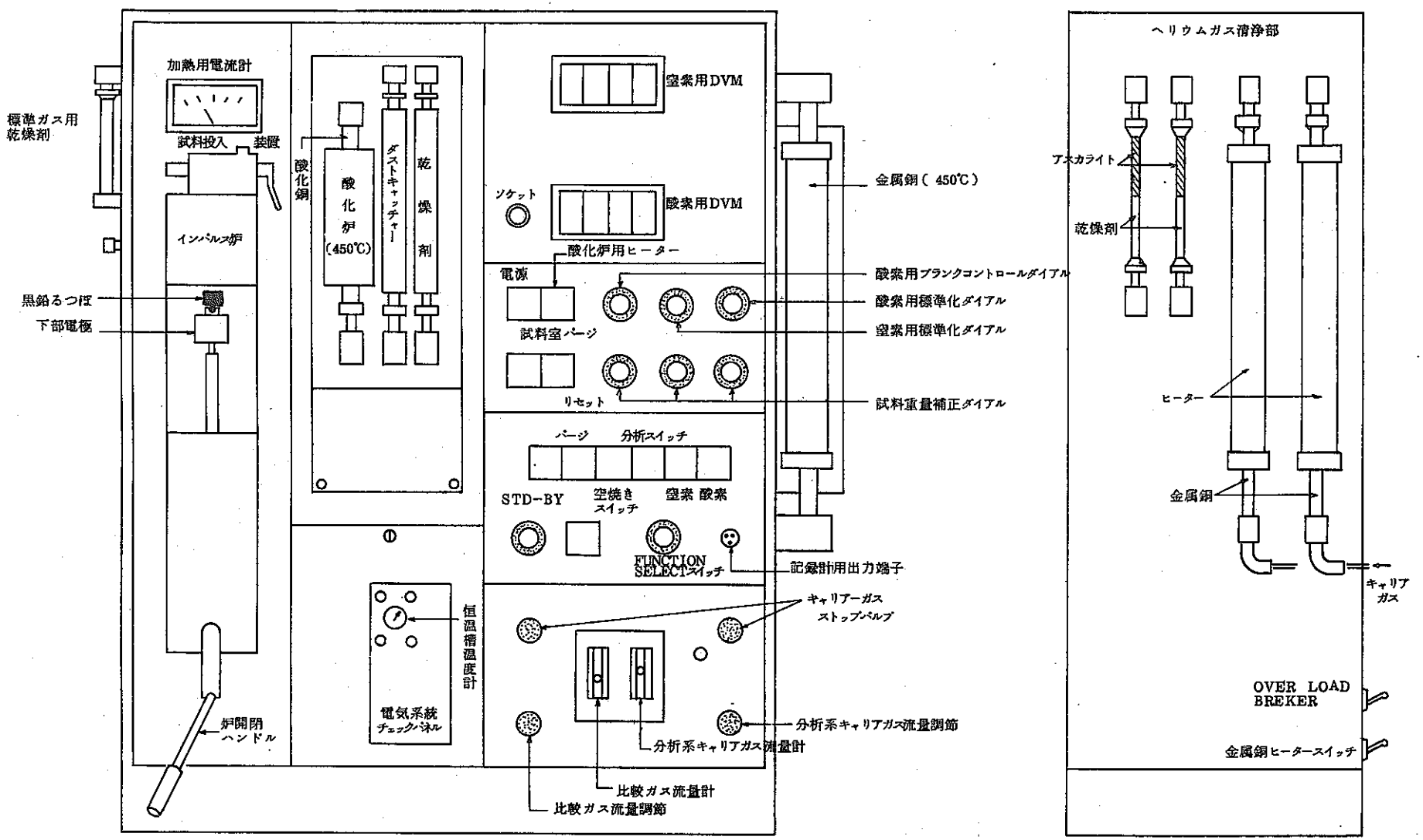

加熱用電流計
標準ガス用
乾燥剤
試料投入
装置
インパルス炉
黒鉛るつぼ
下部電極
炉開閉
ハンドル
酸化銅
酸化炉
(450℃)
ダストキャッチャー
乾燥剤
窒素用DVM
ソケット
酸素用DVM
酸化炉用ヒーター
電源
試料室パージ
リセット
パージ
分析スイッチ
STD-BY
空焼き
スイッチ
窒素
酸素
FUNCTION
SELECTスイッチ
記録計用出力端子
恒温槽温度計
電気系統
チェックパネル
金属銅(450℃)
酸素用ブランクコントロールダイアル
酸素用標準化ダイアル
窒素用標準化ダイアル
試料重量補正ダイアル
キャリアーガス
ストップバルブ
分析系キャリアガス流量調節
分析系キャリアガス流量計
比較ガス流量計
比較ガス流量調節
ヘリウムガス清浄部
アスカライト
乾燥剤
ヒーター
金属銅
キャリア
ガス
OVER LOAD
BREKER
金属銅ヒータースイッチ

図1　分　析　装　置　外　観　図

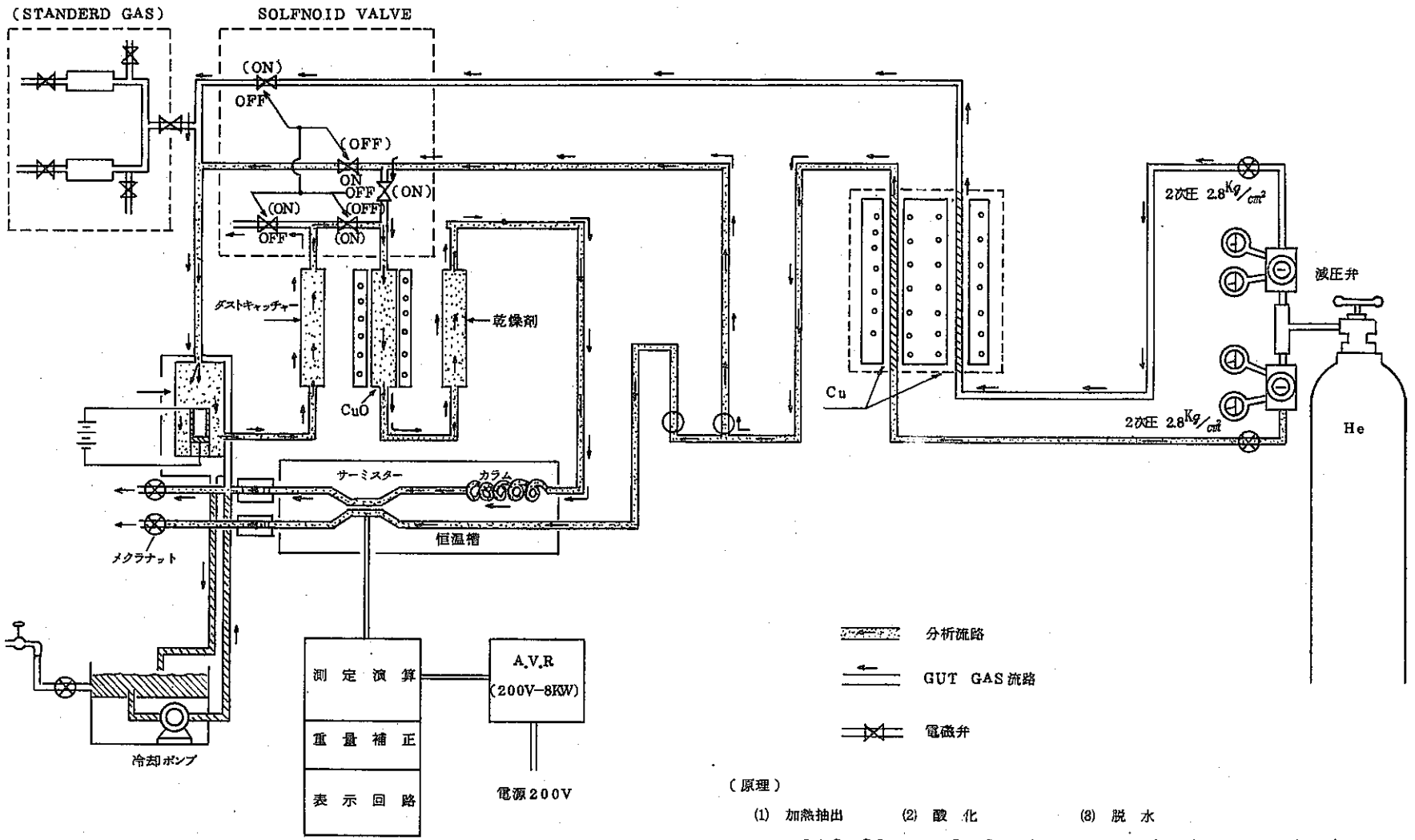


図2 装置のガス経路図

（原理）

(1) 加熱抽出

$O + C \rightarrow CO$

$N \rightarrow N_2$

$H_2 \rightarrow H_2$

(2) 酸化

$CO + CuO \rightarrow CO_2$

$H_2 + CuO \rightarrow H_2O$

(3) 脱水

$Mg(ClO_4)_2 + H_2O \rightarrow Mg(ClO_4) \cdot nH_2O$

(4) 分離

$CO_2 + N_2 \rightarrow N_2 \cdots CO_2$

(5) 検出：サーミスター

N841-76-24

19. タングステン

19－1. TPAC抽出吸光光度法

1. 要　旨

試料を王水で分解し，混酸（硫酸・りん酸）を加えて白煙処理し，塩酸を加えて塩類を溶解したのち，塩化第一すずでタングステンを還元し，しゅう酸，テトラフエニルアルソニウムクロライド及びチオシアン酸カリウムを加えて，クロロホルムで抽出しその吸光度を測定する。

2. 適用範囲

本法は，鋼中のタングステン含有率0.01％以上10％未満の試料に適用する。

3. 試薬及び装置

(1) 塩酸（8N）：　塩酸670mlを水で1000mlにうすめる。

(2) 王　水

(3) 混酸（硫酸1，りん酸1，水1）：　水300mlを三角フラスコ（容量1000ml）に入れ，りん酸300mlを加え水で冷却しながら硫酸300mlを徐々に加えて，よく振り混ぜる。

(4) 塩化第一すず溶液（20W／V％）：　塩化第一すず（$SnCl_2 \cdot 2H_2O$）20gを塩酸（8N）80mlに溶解し，塩酸（8N）で100mlにうすめる。（この溶液は使用の都度調製する。）

(5) しゅう酸（3W／V％）：　しゅう酸15gを塩酸（8N）に溶解し，塩酸（8N）で500mlにうすめる。

(6) テトラフェニルアルソニウムクロライド溶液（0.025M）テトラフェニルアルソニウムクロライド1.059を約80mlの水で溶解したのち，水で正確に100mlにうすめる。（以下TPAC溶液と略す。）

(7) チオシアン酸カリウム溶液（1.5M）

チオシアン酸カリウム146gを約100mlの水で溶解したのち，水で1000mlにうすめる。

(8) イソプロピルエーテル（備考で使用）

(9) クロロホルム

(10) 標準タングステン溶液（200μgW／ml）

タングステン酸ナトリウム（$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$）1.7941gを水で溶解したのち，水で1000mlにうすめ標準原液とする。正しく水で5倍にうすめて標準溶液とする。

(11) ビーカー（容量100，200ml）

(12) メスフラスコ（容量１００，２００mℓ）

(13) 分液漏斗

(14) 振とう機

(15) 光度計

4. 操　　作

手順および操作	備　　考
1. 試料はかり取り	
(1) 試料をビーカー（容量２００mℓ）にはかりとる。	(1) 試料はかり取り量 タングステン含有率（％）／試料はかり取り量（g） 0.01以上0.04未満／0.500 0.04以上1未満／0.200 1以上10未満／0.100 標準試料を同時に行い定量値をチエックする。 試薬のみの空試験を並行して実施する。
2. 分　　解	
(2) 王水１０mℓを加え静かに加熱分解する。	
(3) 混酸１５mℓを加えて加熱蒸発し，２～３分間白煙を発生させる。	
3. 希　　釈	
(4) 放冷後，塩酸（８Ｎ）約３０mℓを加えよく振り混ぜ静かに加熱して塩類を溶解する。	
(5) 冷却したのち，メスフラスコ（容量１００mℓ）に移し入れ，塩酸（８Ｎ）で標線までうすめてよく振り混ぜる。	(5) タングステン含有率４％以上の場合は，メスフラスコ（容量２００mℓ）を用いる。
4. 分　　取	
(6) タングステンの含有率に応じて，ビーカー（容量１００mℓ）に分取する。	(6) 分取量 タングステン含有率（％）／分　取　量（mℓ） 0.01以上2未満／10.0 2以上10未満／5.0 分取した試料溶液中に鉄５０mg，クロム２０mg，ニッケル１０mg，モリブデン0.4mg，ニオブ1mg，タニタル1mg，サタン

手順および操作	備　　考
	0.2㎎，およびバナジウム0.1㎎までも共存しても差し支えない。 分取した試料溶液中にモリブデンが0.4～1㎎共存する場合は，次のように操作を行う。試料溶液をタングステン含有率に応じて分液漏斗（容量１００㎖）に分取する。ただし，５０㎖を分取した場合は，純鉄0.2ｇを手順および操作２～３で処理した空試験溶液を，手順および操作３で１００㎖に希釈した場合は2.5㎖，２００㎖に希釈した場合は，５㎖を加えたのち，液量を水で１０㎖とする。 次にイソプロピルエーテル２０㎖を加え１０～１５秒間激しく振り混ぜ静置して二層に分離したのち，下層の水溶液をビーカー（容量２００㎖）に移し入れ，分液漏斗に塩酸（８Ｎ）約５㎖を加えよく振り混ぜ静置したのち，水溶液層を先のビーカーに移し入れる。この操作を２回繰り返し，主溶液としたのち手順および操作５以降に従う。
5. 還　　元 (7) 塩化第一すず溶液（２０Ｗ／Ｖ％）１０㎖を加え，振り混ぜたのち沸とう水浴中で５分間加熱する。 6. 呈　　色 (8) 流水中で室温まで冷却したのち，分液漏斗（容量２００㎖）に塩酸（８Ｎ）で洗い移し液量を４０㎖とする。 (9) しゅう酸（３Ｗ／Ｖ％）３０㎖を加えて振り混ぜたのち，ＴＰＡＣ溶液（0.0	

手順および操作	備考
２５Ｍ）1.6 mℓを加えて振り混ぜ，さらにチオシアン酸カリウム溶液（1.5Ｍ）3 mℓを加えて振り混ぜる。	
7. 抽　出	
(10) クロロホルム２０mℓを正確に加えて，１分間激しく振り混ぜる。	
8. 測　定	
(11) 静置して二層に分離した下層の有機層を，乾燥ろ紙（５種Ａ）を用いてろ過し，その一部を吸収セルにとり，波長４０４nm付近の吸光度を測定する。	(11) ろ過後，放置すると退色するので１０分以内に吸光度を測定する。
9. 計　算	
(12) あらかじめ作成した検量線から，タングステン含有量を求め，次の式からタングステン含有率を算出する。 $\text{タングステン}(\%) = \frac{A}{W \times R} \times 100$ ここにＡ：試料溶液のタングステン含有量（g） Ｗ：試料はかりとり量（g） Ｒ：試料溶液の分取比	

5. 検量線の作成

純鉄0.2 gをビーカー（容量２００mℓ）にはかりとり，標準タングステン溶液（200 μg W／mℓ）０～１０.０mℓを段階的に加え，手順および操作２以降に従って処理し，（ただし１０mℓ分取する。）吸光度とタングステン含有量との関係線を作成して検量線とする。

6. 解　説

(1) 本法は，鉄共研鉄鋼分析部会化学分析分科会において共同実験を行い，迅速性，分析精度第日常作業分析法として良法であるので作成した。

(2) 本法における酸濃度の影響については，抽出時の塩酸濃度は５～９Ｎの範囲で吸光度は一定であり，８Ｎを用いることにした。硫酸，りん酸量については，硫酸（１＋１）５mℓりん酸８mℓまでは分取液中に単独で共存しても影響はない。しかしながら試料0.5 gで混

酸１５mℓを用いた場合，呈色液中に２mℓまで共存しても影響はないが，これ以上共存すると低値を与えると言われているので，試料溶液の分取率は１／１０以下とする必要がある。

(3) ＴＰＡＣ溶液の添加量については，1.0～2.0mℓの間で一定の吸光度が得られるが，ＴＰＡＣ溶液の添加量は正確に加える必要がある。

(4) 塩化第一すず溶液（２０Ｗ／Ｖ％）の添加量については，２～１５mℓの間において１０mℓまでは影響はほとんどなく，添加量が多くなると吸光度は低値を示す傾向があり，チオシアン酸アンモニウム溶液（１０Ｗ／Ｖ％）の添加量については，２～８mℓの間では一定の吸光度を示したので３mℓを用いることにした。

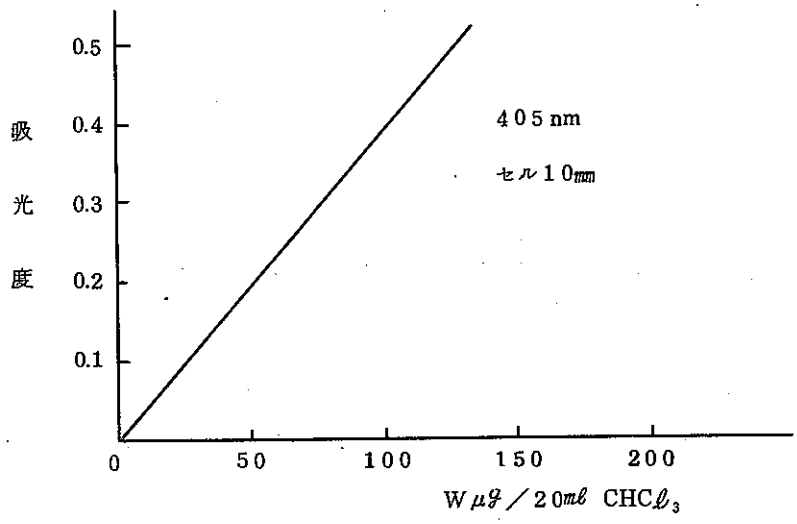
(5) 塩化第一すず溶液（２０Ｗ／Ｖ％）１０mℓ添加によるタングステンの還元時間についてはいろいろ指摘されているが，沸とう浴中で３分以上加温すれば充分であることから５分間とした。

(6) 抽出時の塩酸（８Ｎ）量によって若干吸光度が低値を示す傾向があるとの意見もあるので，液量を規定したが，しゅう酸（３Ｗ／Ｖ％）３０mℓで洗い移した方がよいとの意見もある。

(7) 共存元素の影響については，鉄１０～５０mgの範囲で検討を行ったが影響はなく，モリブデンについては呈色液中に0.2mg以上共存すると高値を与える。塩化第一すずで還元する前にイソプロピルエーテルでモリブデンを抽出除去することにより１mgまでの影響はなくなる。チタンについては，呈色液中に３mg，バナジウムは0.1mgまで共存しても影響はないが，それ以上共存すると低値を与える。ニオブについては，0.2mg以上共存すると高値を与えるが，ＴＰＡＣ溶液を添加する前にしゅう酸溶液（３Ｗ／Ｖ％）３０mℓを添加することにより，0.7mgまでの共存は許容される。

(8) 本法における検量線の一例を図１に示す。

図１　検量線の一例



20. す　　ず

20−1. よう化テトラーn−ヘキシルアンモニウムーMIBK抽出原子吸光法

1. 要　旨

試料を塩酸及び過酸化水素水で分解し，アスコルビン酸を加えて鉄などを還元し，よう化テトラーn−ヘキシルアンモニウムーメチルイソブチルケトンで抽出する。原子吸光光度計を用いてすずの吸光度を測定する。

2. 適用範囲

本法は，鋼中のすず含有率0.0005%以上0.07未満の試料に適用する。

3. 試薬及び装置

(1) 塩　酸

(2) 塩　酸（1＋1，2＋100）

(3) 王　水

(4) 硫　酸（1＋1）

(5) 過酸化水素水（30%）

(6) アスコルビン酸

(7) よう化テトラーn−ヘキシルアンモニウム−3%トリーnオクチルアミンメチルイソブチルケトン溶液（0.5W/V%）

メチルイソブチルケトン194mlとトリーn−オクチルアミン6mlを混合する。この溶液によう化テトラーn−ヘキシルアンモニウム$\{(C_6H_{13})_4N\cdot I\}$1.0gを溶解する。（以下よう化テトラーn−ヘキシルアンモニウム・TOA・MIBK 溶液と略す。）

(8) 標準すず溶液（20μg/ml）

金属すず（99.9%以上）0.2000gを白金ざらにはかりとり，塩酸50mlを加えて静かに加熱分解する。冷却後メスフラスコ（容量1000ml）に移し入れ，塩酸400mlを加えたのち，水で標線までうすめ標準原液とする。この原液を塩酸（1＋1）で正確に10倍にうすめる。

(9) ビーカー（容量200ml）

(10) 分液漏斗（容量100ml）

(11) 原子吸光光度計

4. 操　作

手順および操作	備　考
1. 試料はかり取り (1) 試料をビーカー（容量２００mℓ）にはかり取る。	(1) 試料はかり取り量 すず含有率（%）／試料はかり取り量(g) 0.0005以上0.020未満／1.000 0.020以上0.040未満／0.500 0.040以上0.070未満／0.200 標準試料を同時に行い定量値をチエックする。試薬のみの空試験を並行して実施する。
2. 分　解 (2) 塩酸（１＋１）３０mℓと過酸化水素水（３０%）１０mℓを徐々に加え，加熱分解し過剰の過酸化水素を分解し，室温まで冷却する。	(2) 塩酸と過酸化水素水で分解しにくい試料は，王水１０mℓを加えて分解後，硫酸（１＋１）4mℓを加え加熱して白煙を発生させる。冷却後塩酸（１＋１）３０mℓを加えて塩類を溶解し以下手順および操作３以降に従う。 炭化物などの不溶解残さが多量に認められる場合は，ろ紙（５種Ａ）でろ過し塩酸（２＋１００）で洗浄したのち，手順および操作３以降に従う。
3. 還　元 (3) 分液漏斗（容量１００mℓ）に移し入れ水で液量を５０mℓとする。 (4) アスコルビン酸２gを添加し，よく振り混ぜ完全に溶解する。	(3) 抽出時の塩酸濃度は，2.4Ｎ以上で定量的に抽出されるが，本法では３Ｎとした。 (4) 試料はかりとり量１gの場合は，アスコルビン酸３gを用いる。
4. 抽　出 (5) よう化テトラー n ーヘキシルアンモニウムーＴＯＡーＭＩＢＫ（0.5W／V%）１０mℓを正確に加え，約３０秒間激しく振り混ぜ静置したのち，下層の水溶液層	(5) モリブデン２%以上，銅１%以上含有する試料は，よう化テトラー n ーヘキシルアンモニウムーＴＯＡーＭＩＢＫ溶液（１W／V%）１０mℓを加える。

手順および操作	備　　考
を除去する。 5. 測　定 (6) 原子吸光光度計を用いて，有機層を亜酸化窒素ーアセチレンフレームに噴霧して，測定波長２２４.６ nm におけるスペクトル線の吸収強度を測定する。 6. 計　算 (7) 試料溶液の吸光度を検量線にそう入して，すずの含有率を算出する。 $\text{すず}(\%) = \frac{A}{W} \times 100$ A：試料溶液のすず含有量(g) W：試料はかりとり量(g)	(6) 測定条件は使用する装置に応じて，あらかじめ最適条件を設定しておく，（特に測定波長は２２４.６，２３５.４，２５４.８，２７０.８２８４.０，及び２８６.３ nm等があり最適条件の設定をする必要がある。）

5. 検量線の作成

試料はかりとり量と同量の純鉄を，ビーカー（容量２００mℓ）にはかりとり，標準すず溶液０～１２.０mℓを段階的に加え，以下手順および操作２以降に従て処理し，吸光度とすず含有量との関係線を作成して検量線とする。

6. 解　　説

(1) 本法は，よう化テトラーn－ヘキシルアンモニウムのアンミン錯体を用いて，すずをメチルイソブチルケトン中に抽出し，原子吸光光度計で測定する方法で，特に微量すずの定量に対して優れた分析精度，迅速性があることから作成した。

(2) すずを抽出するときの酸濃度については，塩酸単独溶液，鉄０.５g共存溶液及び鉄０.５g＋硫酸共存溶液の何れも塩酸濃度１０mℓ／５０mℓ（２.４N）以上であれば定量的に抽出されることから，本法では３N塩酸溶液を用いた。また抽出時硫酸，りん酸が共存してもすずの抽出に何ら影響は認められないが，硝酸及び過塩素酸の共存はすずの抽出率を低下させる。

(3) アスコルビン酸添加量については，硫酸が共存した場合，塩酸単独の場合より若干増量する必要があるが，共存鉄量０.５gであれば何れの酸においてもアスコルビン酸１g以上の添加で一定の吸光度を示すことから約２gを添加することにした。

(4) よう化テトラーｎ－ヘキシルアンモニウム－TOA−MIBK 濃度は 0.2 W/V% 以上で定量的に抽出されるが，すずの他に亜鉛，鉛，アンチモン，ガドミウム等が同時に抽出され，すずの回収率に影響を及ぼす恐れがあり，銅，モリブデンが共存すると影響が大きいため，0.5W/V%または1W/V%を用いることにした。

TOAの添加は特に必要はないが，測定時の吸光度の安全性の安全を考えて加えることにした。

(5) 共存元素の影響については，モリブデン，銅の影響は大きく，その他の元素については殆んど認められない，銅，モリブデンはよう化物としてＭＩＢＫに抽出され，すずの抽出が不完全になるものと考えられる。モリブデン含有率２%，銅１%以下の試料ではよう化テトラーｎ－ヘキシルアンモニウム－ＴＯＡ－ＭＩＢＫ 0.5W/V%，それ以上含有する試料の場合は１W/V% の濃度の溶液を用いることにした。

(6) 測定波長，ランプ電流，スリット巾，ガス流量，感度調節などの測定条件は装置により異なるので，用いる装置に応じてあらかじめ最適測定条件を設定しておく必要がある。

(7) 原子吸光分析装置の最適測定条件の一例を表１に示す。

表1　最適測定条件の一例　（装置，日立２０７型）

項　　目	測　定　条　件
測　定　波　長　（nm）	224.6
ラ　ン　プ　電　流　（mA）	10mA
ス　リ　ッ　ト　巾　（目盛）	1
アセチレン流量　（ℓ/min）	3.0
亜　酸　化　窒　素　（ℓ/min）	6.0
バ　ー　ナ　ー　位　置　（目盛）	1

(8) 原子吸光分析法は，不確定要素の多いフレームを使用するために常に一定の吸光度を得ることはむつかしい。このため測定時に使用する試料溶液と並行して，検量線を作成する必要がある。

(9) 検量線の一例を図１に示す。

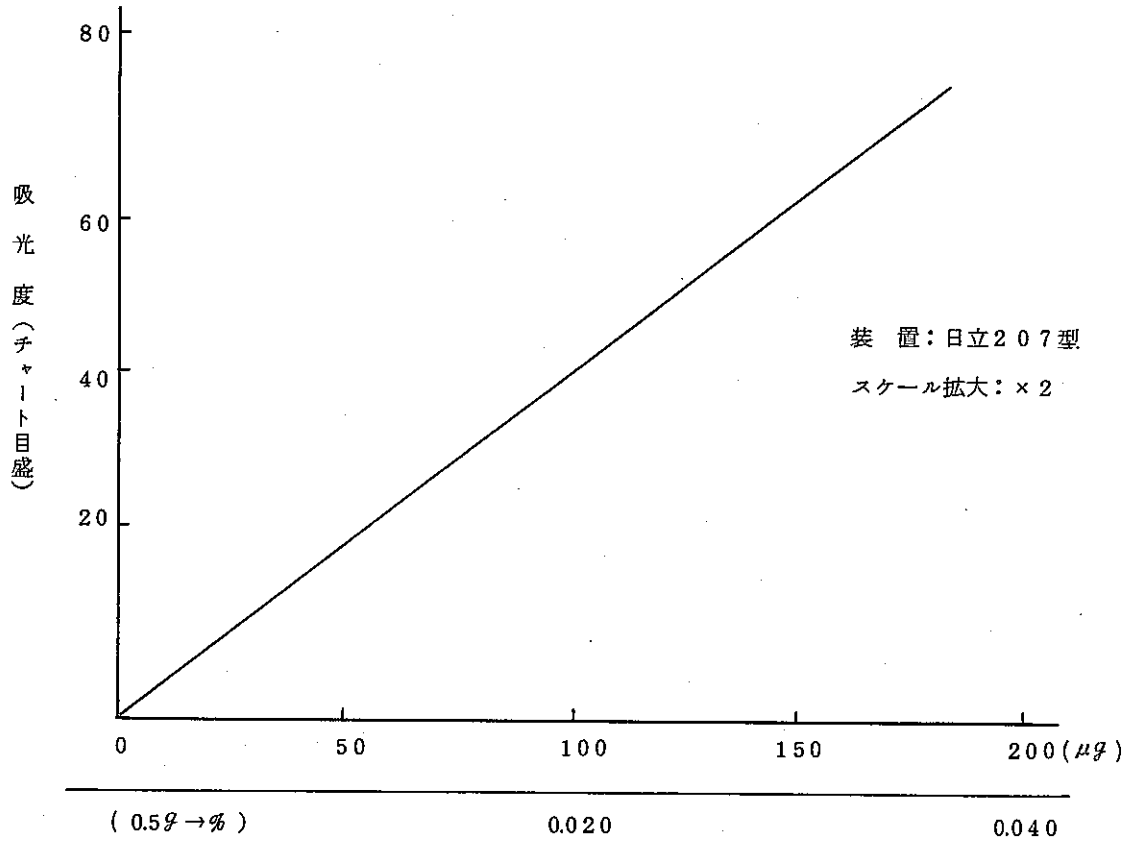

80
60
40
20
吸光度（チャート目盛）
装　置：日立207型
スケール拡大：×2
0
50
100
150
200(μg)
(0.5g→%)
0.020
0.040

図1　検量線の一例

21. タ　ン　タ　ル

21−1. ビクトリアブルーB−ベンゼン抽出吸光光度法

1. 要　旨

試料を王水で分解し，硫酸，りん酸及びふっ化水素酸を加え硫酸白煙を発生させる。水で塩類を溶解したのち，ふっ化水素酸を加え分液漏斗に移し入れ，ビクトリアブルーBを加えてタンクル錯体をベンゼンで抽出する。ベンゼン層を洗浄したのち，ベンゼン層の吸光度を測定する。

2. 適用範囲

本法は，鋼中のタンタル含有率0.0001％以上0.2％未満の試料に適用する。

3. 試薬及び装置

(1) 王　水

(2) 硫酸（1＋1）

(3) りん酸（1＋1）

(4) ふっ化水素酸（46％）

(5) ふっ化水素酸（10N）：ふっ化水素酸（46％）38 mℓを水で100 mℓにうすめる。

(6) ビクトリアブルーB溶液（0.12W/V％）：ビクトリアブルーB 1.2 gを1 ℓの水で溶解し，乾燥ろ紙（5種A）でろ過したのち使用する。

(7) 洗浄液

硫酸（1＋1）90 mℓ，りん酸（1＋1）40 mℓ，ふっ化水素酸（10N）40 mℓ及びビクトリアブルーB溶液（0.12W/V％）150 mℓを混合し，室温まで冷却したのち，水で500 mℓにうすめる。この溶液は，ポリエチレン製試薬びんに保存する。

(8) ベンゼン

(9) 標準タンタル溶液（Ta 10 μg/mℓ）

金属タンタル（99.9％以上）0.1000 gを白金ざらにはかりとり，ふっ化水素酸（46％）10 mℓと硝酸数滴を加えて静かに加熱分解する。冷却後水で1000 mℓにうすめたのち，ポリエチレン製試薬びんに保存し標準原液とする。正しく水で10倍にうすめて標準溶液とする。

(10) 石英ビーカー（容量200 mℓ）

(11) 分液漏斗（ポリエチレン製容量200 mℓ）

(12) 光度計

4. 操　作

手順および操作	備　考
1. 試料はかりとり (1) 試料を石英ビーカー（容量２００mℓ）にはかりとる。	(1) 試料はかりとり量 タンタル含有率 (%) / 試料はかりとり量(g) 0.００８未満 / 0.５００ 0.００８以上0.０４未満 / 0.２５０ 0.０４以上0.１ / 0.１００ 0.１以上 / 0.１００ 標準試料を同時に行い定量値をチェックする。 試薬のみの空試験を並行して実施する。
2. 分　解 (2) 王水１５mℓを加え静かに加熱分解する。 (3) 硫酸（１＋１）９mℓ，りん酸（1＋1）４mℓ及びふっ化水素酸３mℓを添加したのち静かに加熱し，硫酸白煙を発生させる。	(3) 硫酸白煙を長時間発生させると，硫酸の揮散量が多くなるため低値を示す原因となるので，発生時間は４５０℃の熱板上で，約３分間位でよい。 呈色液中にほう素２０μg 以上共存する場合は正誤差を与えるので，硫酸白煙を発生させ水で塩類を溶解したのち，メチルアルコールを約４０mℓ添加し，再び硫酸白煙を発生させ，ほう化メチルとしてほう素を揮散させたのち手順および操作３以降に従う。
3. 希　釈 (4) 水でビーカー壁を洗浄して液量約２０mℓとし，静かに加熱して塩類を溶解する。	(4) タンタル含有率0.１%以上の試料については，呈色液中にタンタル含有量１００μg 以下になるように適宜分取する。酸濃度は手順および操作２と同様になるように調整する。
(5) 冷却後ふっ化水素酸（１０Ｎ）４mℓを正確に加え，水でポリエチレン製分液漏	(5) ふっ化水素酸の添加には，ポリエチレン製メスピペットを用いる。

手順および操作	備　　考
斗（容量２００㎖）に移し入れ，液量を３５㎖としたのち軽く振り混ぜる。	
4. 錯体生成	
(6) ビクトリアブルーB溶液（0.12W/V%）１５㎖を加え，よく振り混ぜる。	(6) バナジウム，タングステンを含む試料については，アスコルビン酸溶液（2W/V%）３㎖を加え振り混ぜたのち，ビクトリアブルーB溶液（0.12W/V%）を加える。 アスコルビン酸（2W/V%）３㎖を加えることにより，バナジウムの影響は除去できる。 タングステンは呈色液中に１０㎎までの影響はなくなる。
5. 抽　出	
(7) ベンゼンを正確に加え，３０秒間激しく振り混ぜる。	(7) ベンゼン添加量 タンタル含有率(%) / ベンゼン添加量(㎖) 0.008未満 / 20.0 0.008以上 / 50.0
(8) 静置したのち，下層の水溶液層を除去する。	
6. 洗　浄	
(9) 洗浄液２５㎖を添加し，３０秒間激しく振り混ぜる。	
(10) 静置したのち，下層の水溶液層を分離し，再び洗浄液２５㎖を添加し，先の操作を繰り返す。	
7. 測　定	
(11) 下層の水溶液層を分離したのち，ベンゼン層を乾燥ろ紙（５種A）９㎝でポリエチレン製漏斗を用いてろ過しながら，石英製セル内を5回洗浄したのち，ろ過液の一部を吸収セルにとり，波長６３０	(11) 吸光度を測定する前に，石英セル内部をタンタル錯体を抽出したベンゼンで，十分洗浄を行う必要がある。この洗浄を十分行わないで吸光度測定すれば退色が著しく大きな分析誤差を生ずる原因となる。

手順および操作	備　　考
nmにおける吸光度を測定する。 8. 計　算 (12) あらかじめ作成した検量線から，タンタル含有量を求め，次の式からタンタル含有率を算出する。 $\text{タンタル}(\%) = \frac{A}{W \times R} \times 100$ ここにA：試料溶液のタンタル含有量(γ) W：試料はかりとり量(γ) R：試料溶液の分取比	

5. 検量線の作成

試料と同量の純鉄を石英ビーカー（容量２００mℓ）にはかりとり，標準タンタル溶液（１０μγTa／mℓ）０～１０.０mℓを段階的に加え，手順および操作２以降に従って処理し，吸光度とタンタル含有量との関係線を作成して検量線とする。なお検量線の空試験値はわずかではあるが日間に変動が認められるので，分析を行うたびに作成するのが望ましい。またニッケル基合金（インコネル系，インコロイ系）及び純鉄で作成した検量線には差は認められない。

6. 解　　説

(1) 本法は，メチルバイオレット，マラカイグリーン，ビクトリアブルーBなどのトリフェニル系の試薬はふっ化タンタルと錯体を生成し，ベンゼン，トルエンなどの溶媒に選択的に抽出されることから検討したが，日常作業分析法として十分な精度が得られることから作成した。

(2) ビクトリアブルーB錯体生成時の酸濃度は，硫酸３Ｎ～４Ｎ，ふっ化水素酸0.６Ｎ以上でほぼ一定の吸光度が得られることから，本法では硫酸3.２５Ｎ，ふっ化水素酸0.８Ｎとなるように規定した。りん酸の添加については，試料分解操作が容易なことから添加することにしたが，呈色液中に３mℓまで共存しても影響は認められないが，２mℓ以下となるように操作を規定した。

(3) ビクトリアブルーB添加量と錯体生成量との関係については，ビクトリアブルーB（0.１２W／V％）１０mℓ以上添加することにより，ほぼ一定の吸光度が得られることから１５mℓ添加するように規定した。

(4) 共存元素の影響については，鉄量は錯体生成時１γ共存しても影響はなく，その他の元

素については，ニッケルとクロム$^{3+}$５０㎎，モリブデン１２.５㎎，マンガン，銅，すず及びチタン５㎎，アルミニウム，マグネシウム，カルシウム，鉛及び亜鉛は２.５㎎がそれぞれ呈色液中に共存しても影響はないが，クロム$^{6+}$，バナジウム及びタングステンが多量共存する場合には，抽出後の分離状態が悪く，吸光度の測定が困難である。

(5) 妨害元素の除去法については，クロム$^{6+}$は分解酸が硫りん酸を用いるので問題はないがバナジウム及びタングステンの影響についてはアスコルビン酸（２W/V%）３㎖で還元することにより，バナジウムの影響は全くなくなり，タングステンにおいては１０㎎までは影響はなくなる。アスコルビン酸の添加量を増加すればタングステン許容量は多くなることは考えられる。ほう素については，硫酸白煙発生時にメチルアルコールを加えてほう酸メチルとして揮散させることにより，その影響は全くなくなる。ニオブはタンタルと化学性質が類似しているが，硫酸，りん酸，ふっ化水素酸及びビクトリアブルーBの混合洗浄液で２回ベンゼンで抽出したタンタル錯体を洗浄することにより，ニオブの影響を除去できる。

(6) タンタルビクトリアブルーB錯体の吸光度測定において，錯体をろ紙でろ過するときの吸着およびセルの洗浄回数により，吸光度に及ぼす影響が大きくバラツキの原因となるので特に注意する必要があり，その一例を次に示す。

1) Ta５０μg を呈色し，ベンゼン５０㎖で抽出し１０㎖を連続してろ過し，１０㎖ごとに吸光度を測定した。

通過量(㎖)	１０	２０	３０	４０	５０
吸光度	0.５００	0.５５０	0.５６８	0.５７２	0.５７６

2) ろ過条件の要因に対し，吸光度を測定した。

要因	吸光度
呈色錯体の全量をポリエチレン漏斗を用いて，ポリエチレン製ビーカーにろ過して吸光度を測定	0.５３０
呈色錯体の全量を同じろ紙で２回ろ過して，吸光度を測定	0.５２８
呈色錯体の全量を違うろ紙で２回ろ過して，吸光度を測定	0.４４８
呈色錯体の全量を違うろ紙で３回ろ過して，吸光度を測定	0.３９４

3) 測定時のセルの洗浄回数について，最初の１回は捨て，２回目を吸収セルに入れた液の吸光度を洗浄回数１回とし，順次入れ換え吸光度を測定した。その一例を表に示す，以上の結果から呈色錯体をベンゼンで抽出したのち，ベンゼン層をポリエチレン製漏斗を用いてろ過しながら，石英セル内を５回洗浄したのち吸光度を測定することにした。

回数 / 試料	1	2	3	4	5	6	7	8
ブランク	0.004	0.004	0.004	—	—	—	—	—
A	0.274	0.290	0.303	0.313	0.323	0.325	0.325	0.327
B	0.294	0.320	0.329	0.350	0.359	0.365	0.367	0.370
C	0.465	0.490	0.510	0.515	0.528	0.530	0.540	0.540
D	0.254	0.270	0.285	0.290	0.295	0.297	0.299	0.298

(7) 測定セルを連続して使用すると，タンタルビクトリアブルーB錯体がセルに着色して（約10回の使用で吸光度が0.010程度上昇する）誤差の要因を作るので注意する必要がある。本操作において着色したポリエチレン製分液漏斗などの洗浄は，少量のアセトンで洗浄し，硫酸（1＋1）で洗浄したのち水洗するとよい。

(8) 本法における検量線の一例を図1に示す。

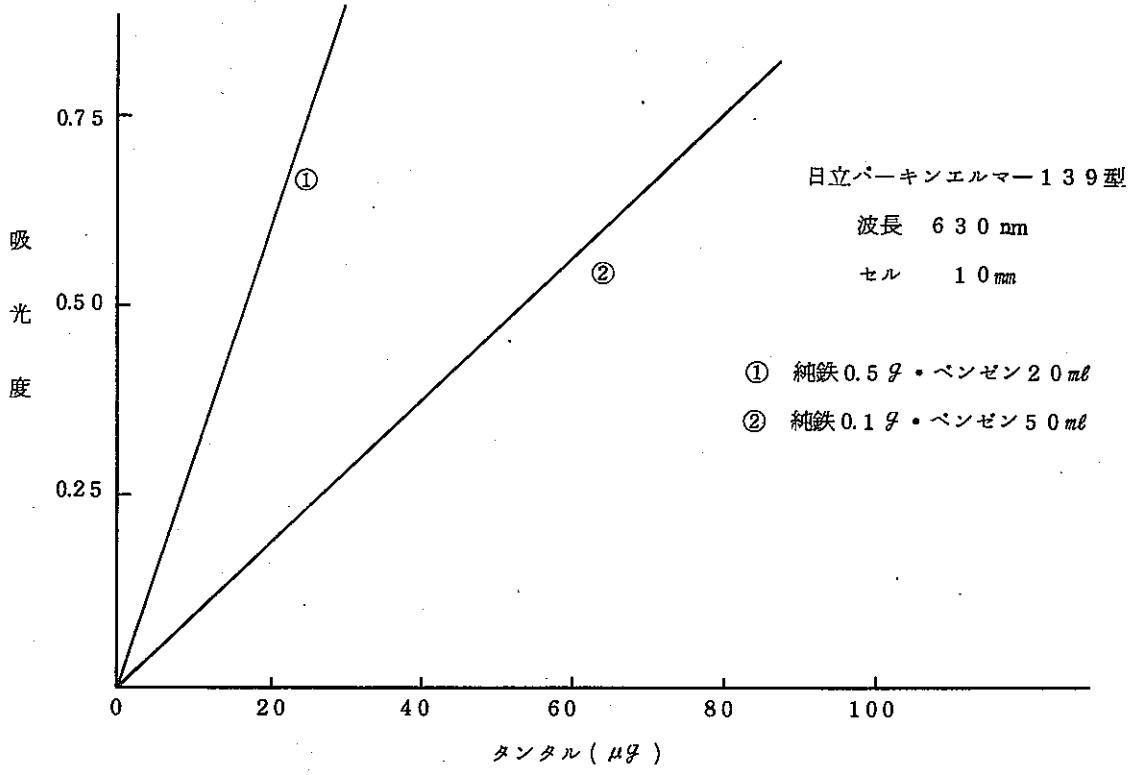


図1　検量線の一例